

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 122, № 2

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

- А. В. Бицадзе. Некорректность задачи Дирихле для уравнений смешанного типа в смешанных областях . . . . . 167
- Гу Чао-хао. О некоторых типах однородных римановых пространств . . . . . 171
- И. И. Данилюк. Исследование одной задачи с косою производной при помощи системы уравнений Фредгольма . . . . . 175
- А. Ю. Лучка. Достаточное условие сходимости метода осреднения функциональных поправок . . . . . 179
- В. А. Маневич. Комплекс прямых шестой степени, порождаемый тетраэдральным комплексом . . . . . 183
- А. В. Погорелов. О регулярности выпуклых поверхностей с регулярной метрикой в пространствах постоянной кривизны . . . . . 186
- А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. О представлении линейных функционалов в классе разрывных функций . . . . . 188

#### ГИДРОМЕХАНИКА

- Н. Н. Кочина и Н. С. Мельникова. О неустановившемся движении газа, вытесняемого поршнем, с учетом противодавления . . . . . 192

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- И. И. Ворович. Погрешность прямых методов в нелинейной теории оболочек . . . . . 196

#### ФИЗИКА

- Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль и И. Б. Старый. Тонкая структура рентгеновских К-спектров поглощения титана в титанатах . . . . . 201
- С. В. Вонсовский и М. С. Свирицкий. К вопросу об отсутствии сверхпроводимости в ферромагнетиках . . . . . 204
- В. А. Туманян, В. А. Жарков и Г. С. Столярова. Учет псевдотройных процессов при оценке сечения непосредственного образования электронно-позитронных пар электронами . . . . . 208

- Г. В. Розенберг. Световой режим в глубине рассеивающей среды и спектроскопия диспергированных веществ . . . . . 241

## БИОФИЗИКА

- Ф. Б. Шапиро и Н. И. Шапиро. Изменение численного соотношения полов у мышей как возможный результат  $\gamma$ -облучения эмбрионов . . . . . 245

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- М. Б. Макогон, В. Е. Панин, В. Ф. Суховаров, Л. П. Абрамец, А. Д. Коротаев и Н. А. Щербакова. О роли внешнего напряжения в разупрочнении при пластической деформации . . . . . 219  
И. А. Одинг и В. Н. Геминев. Новая закономерность длительной прочности . . . . . 222

## ХИМИЯ

- А. А. Баландин, Е. И. Карпейская и А. А. Толстопятова. Исследование каталитической дегидрогенизации углеводородов и спиртов над металлическим рением . . . . . 227  
М. Г. Гоникберг и А. И. Китайгородский. К вопросу о влиянии давления на скорость пространственно затрудненных реакций . . . . . 231  
Н. И. Гришко и Е. Н. Гурьянова. Подвижность RS-групп в органических тиосульфонатах (сульфонсульфидах) . . . . . 235  
И. И. Липилина. Строение многоядерных двухзарядных уран-кислородных комплексов и их размещение в структуре водного раствора . . . . . 238  
И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова и Б. А. Руденко. Дегидрирование несимметричного метилизопропилэтилена и его смесей с тетраметилэтиленом . . . . . 242  
Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов и М. Г. Воронков. Трис(триорганосилил) ванадаты . . . . . 246  
Г. Б. Равич и Б. Н. Егоров. Исследование полиморфизма N-этил-3,4-динитропиррола . . . . . 250

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Ин Шэн-кан, А. Н. Праведников и С. С. Медведев. О механизме сшивания полимерных цепей под действием гамма-излучения . . . . . 254  
И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская. Конвективная диффузия в жидких растворах при турбулентном режиме . . . . . 258  
И. Л. Розенфельд и В. П. Персианцева. Влияние адсорбции летучих ингибиторов на электрохимическое поведение железа . . . . . 260  
Н. Н. Тихомирова, Б. В. Лукин, Л. Л. Разумова и В. В. Воеводский. Исследование строения продуктов карбонизации углеродсодержащих веществ методом электронного парамагнитного резонанса и рентгенографией . . . . . 264

## ГЕОХИМИЯ

- Д. С. Коржинский. Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация . . . . . 267

## БИОХИМИЯ

- В. В. Оппель и Т. П. Серебренникова. Структурные белки гладкой мышцы . . . . . 271  
Н. М. Полякова и К. С. Кабак. Об альбумине периферических нервов . . . . . 275

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Д. М. Чижиков и А. М. Гринько. Получение и свойства йодидного ниобия . . . . . 278

## ГЕОЛОГИЯ

- Г. М. Гапеева и Н. П. Вербицкая. Эруптивная гипербазитовая брекчия Южного Урала . . . . . 281  
С. И. Миронов, В. Г. Пуцилло и С. И. Воробьева. Асфальтоподобный битум верховья р. Мархи в Якутии . . . . . 284  
С. В. Москалева. О генезисе некоторых гипербазитов Урала . . . . .  
С. А. Топорев. Влияние минералогического состава минеральных примесей на электропроводность каменных углей . . . . . 286

## ПЕТРОГРАФИЯ

- П. П. Будников и А. И. Полинковская. Исследование вулканических водосодержащих стекол и продуктов их вспучивания . . . . . 289



## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- В. Е. Руженцев.** Два новых рода гониатитов в нижнем намюре Южного Урала . . . . . 233

## ЦИТОЛОГИЯ

- В. Г. Конарев.** О разнокачественности ядер, возникающих путем амитоза . . . . . 297

## ГИСТОЛОГИЯ

- Л. Б. Берлин.** Гистологические изменения эпидермиса человека при ауто-  
пластике . . . . . 300  
**Г. С. Квинихидзе.** Развитие эпителиальной выстилки пищевода домашних кур . . . . . 304

## ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- Л. А. Шавров.** Некоторые общие морфолого-анатомические черты изменчиво-  
сти растений при переселении в Полярно-альпийский ботанический сад . . . . . 308

## ФИЗИОЛОГИЯ

- Н. Н. Приоров, С. В. Андреев и Т. И. Черкасова.** Значение кобаламина для вос-  
становления функций руки человека после перерыва периферических нервов . . . . . 312  
**Ю. С. Чечулин.** Нарушение тонуса сосудов сердца человека при коронарной  
недостаточности . . . . . 316

## CONTENTS

### MATHEMATICS

Pages

- A. V. Bitsadze.** Incorrectness of Dirichlet's problem for the mixed type of equations  
in mixed regions . . . . . 167  
**Gu Chao-khao.** On some types of homogeneous Riemannian spaces . . . . . 171  
**I. I. Daniliuk.** The use of Fredholm's system of equations in investigating a pro-  
blem involving a skew derivative . . . . . 175  
**A. Yu. Luchka.** A sufficient condition for the convergence of the procedure for  
averaging functional corrections . . . . . 179  
**V. A. Manevich.** A 6th degree complex of straight lines generated by a tetrahedral  
complex . . . . . 183  
**A. V. Pogorelov.** On the regularity of convex surfaces with a regular metric in  
spaces of constant curvature . . . . . 186  
**A. N. Tikhonov and A. A. Samarsky.** The representation of linear functionals in the  
class of discontinuous functions . . . . . 188

### FLUID MECHANICS

- N. N. Kochina and N. S. Melnikova.** On the unsteady motion of a gas forced out  
by a piston, with allowance for counterpressure . . . . . 192

### THEORY OF ELASTICITY

- I. I. Vorovich.** Error of direct methods in the non-linear theory of shells . . . . . 196

### PHYSICS

- E. E. Vainstein, M. N. Bril and I. B. Stary.** The fine structure of the X-ray  
absorption  $K$ -spectra of titanium in titanates . . . . . 201  
**S. V. Vonsovsky and M. S. Svirsky.** On the absence of superconductivity in  
ferromagnetics . . . . . 204  
**V. A. Tumanian, V. A. Zharkov and G. S. Stoliarova.** Allowance for pseudotritent  
processes in estimating the cross-section for the direct formation of electron  
positron pairs by electrons . . . . . 208

### GEOPHYSICS

- G. V. Rosenberg.** Light conditions inside a dispersing medium and the spectroscopy  
of dispersed substances . . . . . 211  
163

- F. B. Shapiro and N. I. Shapiro.** Variation in the sex ratio in mice, as a possible result of  $\gamma$ -irradiation of their embryos . . . . . 215

## TECHNICAL PHYSICS

- M. B. Makogon, V. E. Panin, V. F. Sukhovarov, L. P. Abramets, A. D. Korotaev and N. A. Shcherbakova.** On the rôle of external stress in recovery at plastic deformation. . . . . 219
- I. A. Oding and V. N. Geminov.** A new law of creep rupture . . . . . 222

## CHEMISTRY

- A. A. Balandin, E. I. Karpeiskaia and A. A. Tolstopiatova.** Investigation of the catalytic dehydrogenation of hydrocarbons and alcohols over metallic rhenium . . . . . 227
- M. G. Gonikberg and A. I. Kitaigorodsky.** On the influence of pressure upon the rate of sterically hindered reactions . . . . . 231
- N. I. Grishko and E. N. Gurianova.** The mobility of RS-groups in organic thiosulphonates (sulphonosulphides) . . . . . 235
- I. I. Lipilina.** The constitution of polynuclear double-charge uranium-oxygen complexes and their arrangement in the water solution structure . . . . . 238
- I. N. Nazarov, L. N. Ivanova and B. A. Rudenko.** Dehydrogenation of unsymmetrical methylisopropylethylene and its mixtures with tetramethylethylene . . . . . 242
- N. F. Orlov, B. N. Dolgov and M. G. Voronkov.** Tris(triorganosilyl)vanadates . . . . . 246
- G. B. Ravich and B. N. Egorov.** A study of the polymorphism of N-ethyl-3,4-dinitropyrrrole . . . . . 250

## PHYSICAL CHEMISTRY

- In Sheng-kang, A. N. Pravednikov and S. S. Medvedev.** The mechanism of cross linkag of polymer chains by the gamma-radiation . . . . . 254
- I. R. Krichevskii and J. V. Tsekhanskaia.** Convective diffusion in liquid solutions when in turbulent state . . . . . 258
- I. L. Rosenfeld and V. P. Persiantseva.** The influence of volatile inhibitors on the electrochemical behaviour of iron . . . . . 260
- N. N. Tikhomirova, B. V. Lukin, L. L. Razumova and V. V. Voevodsky.** The use of electron paramagnetic resonance and roentgenography in studying the structure of the carbonization products obtained from carbon-containing substances . . . . . 264

## GEOCHEMISTRY

- D. S. Korzhinsky.** Hydrothermal acidoalkaline differentiation . . . . . 267

## BIOCHEMISTRY

- V. V. Oppel and T. P. Serebrenikova.** The structural proteins of smooth muscles . . . . . 271
- N. M. Poliakova and K. S. Kabak.** On the albumin of peripheral nerves . . . . . 275

## CHEMICAL TECHNOLOGY

- D. M. Chizhikov and A. M. Grinko.** Production and properties of iodide niobium . . . . . 278

## GEOLOGY

- G. M. Gapeeva and N. P. Verbitskaia.** Eruptive hyperbasite breccia of the South Urals. . . . . 281
- S. I. Mironov, V. G. Putsillo and S. I. Vorobieva.** The asphalt-like bitumen of the upper reaches of the Markha river in Yakutia . . . . . 284
- S. V. Moskaleva.** On the genesis of certain hyperbasites of the Urals . . . . . 286
- S. A. Toporets.** Influence of mineralogical composition of mineral impurities on the electrical conductivity of coals . . . . . 286

## PETROGRAPHY

- P. P. Budnikov and A. I. Polinkovskaia.** Study of volcanic water-containing glasses and of the products of their bulging . . . . . 289



- V. E. Ruzhencev.** Two new genera of Lower Namurian goniatites from the South Urals . . . . . 293

## CYTOLOGY

- V. G. Konarev.** On the diversity of nuclei of amitotic origin . . . . . 297

## HISTOLOGY

- L. B. Berlin.** Histological changes taking place in the epidermis of persons subjected to autoplasty . . . . . 300
- G. S. Kvínikhidze.** The development of epithelium lining of the oesophagus in domestic fowl . . . . . 304

## PLANT ECOLOGY

- L. A. Shavrov.** Some general morphological and anatomical features in the variation of plants transferred to Polar-Alpine Botanical gardens on the Kola peninsula . . . . . 308

## PHYSIOLOGY

- N. N. Priorov, S. V. Andreev and T. I. Cherkasova.** The rôle of cobalamine for the restoration of the function of the arm in patients subjected to the dissection of peripheral nerves . . . . . 312
- Yu. S. Chechulin.** Disturbance of cardiac vasotonicity in patients affected with coronary insufficiency . . . . . 316

# ПОПРАВКИ

В статье М. С. Горнштейна «Численное решение алгебраических и трансцендентных уравнений», помещенной в ДАН, т. 115, № 3, 1957 г.

	Напечатано	Следует читать
Стр. 434, строка 8	$\sum_{k=0}^{\infty} (z - \zeta)^k$	$\sum_{k=0}^{\infty} \varphi_{nk} (z - \zeta)^k$
Стр. 435, строка 13 снизу	$3f_0^2 (f_1 f_3 + f_2^2)$	$3f_0^2 f_1 (f_1 f_3 + f_2^2)$
Стр. 437, строка 27 снизу	$R_{nm}$	$R_{nm}$
Стр. 437, строка 1 снизу	(1954)	(1952)

В нашу статью, помещенную в ДАН, т. 117, № 6, 1957 г. (К. М. Фишман и Ю. Н. Валицкий «О применимости теории Фредгольма к некоторым линейным топологическим пространствам»), необходимо внести следующие исправления:

	Напечатано	Следует читать
Стр. 944, строка 21	$\Phi(g) = 4$	$\Phi(g) = 0$
Стр. 946, строка 17	$(E - \lambda B'') = \lambda B'$	$E - \lambda B'' - \lambda B'$

К. М. Фишман  
Ю. Н. Валицкий



МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР А. В. БИЦАДЗЕ

**НЕКОРРЕКТНОСТЬ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ  
СМЕШАННОГО ТИПА В СМЕШАННЫХ ОБЛАСТЯХ**

В качестве модельного уравнения смешанного типа берется уравнение  
М. А. Лаврентьева

$$U_{xx} + \operatorname{sgn} y \cdot U_{yy} = 0. \quad (1)$$

Обозначим через  $D$  односвязную смешанную область, ограниченную лежащей в верхней полуплоскости гладкой дугой  $\sigma$  Жордана с концами в точках  $A(0, 0)$ ,  $B(1, 0)$  и выходящими из этих точек кривыми с непрерывной кривизной  $L: y = -\gamma(x)$ ,  $L_1: y = -\gamma_1(x)$ , удовлетворяющими условиям

$$\gamma > 0, \quad \gamma_1 > 0, \quad 0 < \gamma'(x) < 1, \quad 0 < -\gamma'_1(x) < 1. \quad (2)$$

Пусть  $C[x_1, -\gamma(x_1)]$  — точка пересечения кривых  $L$  и  $L_1$ . Из точки  $E(x_0, 0)$ , где  $x_1 - \gamma(x_1) \leq x_0 \leq x_1 + \gamma(x_1)$ , проведем характеристики  $EB_2: y = x - x_0$  и  $EB_1: y = x_0 - x$ , где  $B_2$  и  $B_1$  — точки пересечения указанных характеристик с кривыми  $L$  и  $L_1$ . Обозначим через  $L_2$  и  $L_3$  дуги  $AB_2$  и  $BB_1$  кривых  $L$  и  $L_1$  соответственно.

Для уравнения (1) в области  $D$  задача Дирихле некорректна независимо от величины и формы гиперболической части области  $D$ .

Это следует из того, что всегда имеет и при том единственное решение следующая смешанная задача.

Требуется найти функцию  $U(x, y)$  со следующими свойствами: 1)  $U(x, y)$  является решением уравнения (1) в области  $D$  при  $y \neq 0$ ,  $y \neq x - x_0$ ,  $y \neq x_0 - x$ ; 2) она непрерывна в замкнутой области  $\bar{D}$ ; 3) частные производные  $U_x$  и  $U_y$  непрерывны в замкнутой области  $D$  всюду, кроме, быть может, точек  $A, B$  и отрезков  $EB_2$ ,  $EB_1$ , вблизи которых они могут обращаться в бесконечность порядка ниже  $1/2$ ; 4) на линиях  $\sigma$ ,  $L_2$  и  $L_3$  функция  $U(x, y)$  принимает заданные значения

$$U|_{\sigma} = \psi_1, \quad U|_{L_2} = \psi_2, \quad U|_{L_3} = \psi_3, \quad (3)$$

где  $\psi_1$  — непрерывная, а  $\psi_2$  и  $\psi_3$  — дважды непрерывно дифференцируемые функции.

Без ограничения общности можно предполагать, что

$$\psi_1 \equiv 0, \quad \psi_2(0) = \psi'_2(0) = \psi_3(1) = \psi'_3(1) = 0.$$

Ради простоты вычислений предположим, что  $\gamma = \alpha x$ ,  $\gamma_1 = -\beta x + \beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные, удовлетворяющие условиям  $0 < \alpha < 1$ ,  $0 < \beta < 1$ . В этом случае  $C = C\left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}, -\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}\right)$ ,  $B_2 = B_2\left(\frac{x_0}{1 + \alpha}, -\frac{\alpha x_0}{1 + \alpha}\right)$ ,  $B_1 = B_1\left[\frac{x_0 + \beta}{1 + \beta}, \frac{\beta(x_0 - 1)}{1 + \beta}\right]$ .

Полученный ниже результат остается в силе и в общих предположениях относительно  $L$  и  $L_1$  при соблюдении условий (2).

Общее решение уравнения (1), удовлетворяющее условиям (3), в треугольниках  $AB_2E$  и  $EB_1B$ , соответственно, имеет вид

$$U(x, y) = f(x + y) - f[\lambda(x - y)] + \psi_2 \left[ \frac{1 + \lambda}{2}(x - y) \right], \quad (4)$$

$$U(x, y) = \varphi(x - y) - \varphi[\mu(x + y) + 1 - \mu] + \psi_3 \left[ \frac{(x + y)(1 + \mu) + 1 - \mu}{2} \right], \quad (5)$$

где  $f(t)$ ,  $0 < t < x_0$ ,  $\varphi(t)$ ,  $x_0 < t < 1$ , — произвольные дважды непрерывно дифференцируемые функции, а  $\lambda = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$ ,  $\mu = \frac{1 - \beta}{1 + \beta}$ .

Из (4) и (5) имеем

$$U_x(x, 0) + U_y(x, 0) = 2f_x(x), \quad 0 < x < x_0;$$

$$U_x(x, 0) - U_y(x, 0) = 2\varphi_x(x), \quad x_0 < x < 1;$$

$$U_x(x, 0) - U_y(x, 0) = -2f_x(\lambda x) + 2\psi_{2x} \left( \frac{1 + \lambda}{2} x \right), \quad 0 < x < x_0; \quad (6)$$

$$U_x(x, 0) + U_y(x, 0) = -2\varphi_x(\mu x + 1 - \mu) +$$

$$+ 2\psi_{3x} \left[ \frac{x(1 + \mu) + 1 - \mu}{2} \right], \quad x_0 < x < 1. \quad (7)$$

Обозначим через  $F_0(z) = U_0(x, y) + iV_0(x, y)$  аналитическую в эллиптической части области  $D$  функцию, действительная часть которой является решением однородной смешанной задачи.

При дополнительном требовании, наложенном на дугу  $\sigma$ :

$$\omega(s) = \operatorname{Im} \left\{ z(1 - z)(x_0 - z) \left( \frac{dy}{dx} + i \right)^2 dz \right\}_\sigma \leq 0,$$

где  $s$  — длина дуги  $\sigma$  (отсчитываемая от точки  $B$ ), единственность решения поставленной выше задачи следует из того, что

$$I = \int_0^1 x(1 - x)(x_0 - x) U_{0x} U_{0y} dx = \int_\sigma \omega(s) \left( \frac{\partial U_0}{\partial y} \right)^2 ds = 0.$$

В частности, когда  $\sigma$  совпадает с полуокружностью  $\sigma_0$ :  $2z = 1 + e^{i\varphi}$ ,  $\operatorname{Im} z \geq 0$ , функция  $\omega(s) = -1/8$ .

Обозначив правые части в формулах (6) и (7), соответственно, через  $\omega_1(x)$  и  $\omega_2(x)$ , эти формулы мы можем переписать в виде

$$\operatorname{Re}(1 - i)F'(x) = \omega_1(x), \quad 0 < x < x_0;$$

$$\operatorname{Im}(1 - i)F'(x) = -\omega_2(x), \quad x_0 < x < 1, \quad (8)$$

где  $F(z) = U(x, y) + iV(x, y)$  — голоморфная в эллиптической части области  $D$  функция, действительная часть которой является решением поставленной выше задачи.

Будем ограничиваться рассмотрением случая, когда  $\sigma$  совпадает с полуокружностью  $\sigma_0$ , а  $x_0 > 1/2$ . Голоморфная функция  $F(z)$ , удовлетворяющая условиям (8), действительная часть которой равна нулю на  $\sigma_0$ , определяется по формуле



$$(1-i)F'(z) = \frac{1}{\pi i} \sqrt{\frac{z(1-z)}{(x_0-z)(\xi_0-z)}} \left\{ \int_0^{x_0} \sqrt{\frac{(x_0-t)(\xi_0-t)}{t(1-t)}} \left( \frac{1}{t-z} + \frac{1-2t}{t+z-2tz} \right) \times \right. \\ \left. \times \omega_1(t) dt - \int_{x_0}^1 \sqrt{\frac{(t-x_0)(\xi_0-t)}{t(1-t)}} \left( \frac{1}{t-z} + \frac{1-2t}{t+z-2tz} \right) \omega_2(t) dt \right\}, \quad (9)$$

где  $(2x_0-1)\xi_0 = x_0$ , а под корнем понимается однозначная в разрезанной вдоль сегментов  $[0, x_0]$ ,  $[1, \xi_0]$  плоскости его ветвь, положительная при  $0 < z < x_0$ .

Переходя к пределу в (9) при  $z \rightarrow x$  и выделяя при  $0 < x < x_0$  мнимую часть, а при  $x_0 < x < 1$  — действительную часть, получим

$$f_x(x) + \frac{1}{\pi} \int_0^{x_0} \sqrt{\frac{x(1-t)(x_0-t)(\xi_0-t)}{t(1-x)(x_0-x)(\xi_0-x)}} \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1}{t+x-2tx} \right) f_t(\lambda t) dt = \rho_1(x), \quad (10)$$

$$\varphi_x(x) - \frac{1}{\pi} \int_{x_0}^1 \sqrt{\frac{t(1-x)(t-x_0)(\xi_0-t)}{x(1-t)(x-x_0)(\xi_0-x)}} \left( \frac{1}{t-x} - \frac{1}{t+x-2tx} \right) \times \\ \times \varphi_t(\mu t + 1 - \mu) dt = \rho_2(x), \quad (11)$$

$$\rho_1(x) = \psi(x) + \frac{1}{\pi} \int_{x_0}^1 \sqrt{\frac{x(1-x)(t-x_0)(\xi_0-t)}{t(1-t)(x_0-x)(\xi_0-x)}} \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1-2t}{t+x-2tx} \right) \times \\ \times \varphi_t(\mu t + 1 - \mu) dt,$$

$$\rho_2(x) = \psi(x) - \frac{1}{\pi} \int_0^{x_0} \sqrt{\frac{x(1-x)(x_0-t)(\xi_0-t)}{t(1-t)(x-x_0)(\xi_0-x)}} \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1-2t}{t+x-2tx} \right) f_t(\lambda t) dt,$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{x(1-x)}{(x_0-x)(\xi_0-x)}} \left\{ \int_0^{x_0} \sqrt{\frac{(x_0-t)(\xi_0-t)}{t(1-t)}} \times \right. \\ \times \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1-2t}{t+x-2tx} \right) \psi_{2t} \left( \frac{1+\lambda}{2} t \right) dt - \int_{x_0}^1 \sqrt{\frac{(t-x_0)(\xi_0-t)}{t(1-t)}} \times \\ \times \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1-2t}{t+x-2tx} \right) \psi_{3t} \left[ \frac{t(1+\mu)+1-\mu}{2} \right] dt \Big\}, \quad 0 < x < x_0;$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{x(1-x)}{(x-x_0)(\xi_0-x)}} \left\{ \int_0^{x_0} \sqrt{\frac{(x_0-t)(\xi_0-t)}{t(1-t)}} \times \right. \\ \times \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1-2t}{t+x-2tx} \right) \psi_{2t} \left( \frac{1+\lambda}{2} t \right) dt - \int_{x_0}^1 \sqrt{\frac{(t-x_0)(\xi_0-t)}{t(1-t)}} \times \\ \times \left( \frac{1}{t-x} + \frac{1-2t}{t+x-2tx} \right) \psi_{3t} \left[ \frac{t(1+\mu)+1-\mu}{2} \right] dt \Big\}, \quad x_0 < x < 1.$$

Простой заменой переменных уравнения (10) и (11) в обозначениях

$$\sqrt{x} \mu_1(x) = f_x(x) \sqrt{(1-x)(x_0-x)(\xi_0-x)},$$

$$\sqrt{x} h_1(x) = \rho_1(x) \sqrt{(1-x)(x_0-x)(\xi_0-x)},$$

$$\sqrt{1-x} \mu_2(x) = \varphi_x(x) \sqrt{x(x-x_0)(\xi_0-x)},$$

$$\sqrt{1-x} h_2(x) = \rho_2(x) \sqrt{x(x-x_0)(\xi_0-x)}$$

можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_1(x) + \frac{1}{\pi} \int_0^{\lambda x_0} \sqrt{\frac{(\lambda-t)(\lambda x_0-t)(\lambda \xi_0-t)}{(1-t)(x_0-t)(\xi_0-t)}} \left( \frac{1}{t-\lambda x} + \frac{1}{t+\lambda x-2tx} \right) \mu_1(t) dt = \\ = h_1(x), \quad 0 < x < x_0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \mu_2(x) - \frac{1}{\pi} \int_{\mu x_0+1-\mu}^1 \sqrt{\frac{(t-1+\mu)(t-1+\mu-\mu x_0)(\mu \xi_0-t+1-\mu)}{t(t-x_0)(\xi_0-t)}} \left( \frac{1}{t-1+\mu-\mu x} - \right. \\ \left. - \frac{1}{t-1+\mu+\mu x-2x(t-1+\mu)} \right) \mu_2(t) dt = h_2(x), \quad x_0 < x < 1. \end{aligned} \quad (13)$$

В силу принятых предположений функции  $\mu_1(x)$  и  $\mu_2(x)$  естественно искать в пространстве Гильберта ( $L^2$ ).

Покажем теперь, что нормы интегральных операторов в левых частях (12) и (13) при  $0 < x < \lambda x_0$ ,  $\mu x_0 + 1 - \mu < x < 1$  меньше единицы. Это следует из того, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\lambda x_0} d\xi \int_0^{\lambda x_0} \sqrt{\frac{(\lambda-t)(\lambda x_0-t)(\lambda \xi_0-t)}{(1-t)(x_0-t)(\xi_0-t)}} \left( \frac{1}{t-\lambda \xi} + \frac{1}{t+\lambda \xi-2t\xi} \right) \mu_1(t) dt \times \\ \times \int_0^{\lambda x_0} \sqrt{\frac{(\lambda-\tau)(\lambda x_0-\tau)(\lambda \xi_0-\tau)}{(1-\tau)(x_0-\tau)(\xi_0-\tau)}} \left( \frac{1}{\tau-\lambda \xi} + \frac{1}{\tau+\lambda \xi-2\tau\xi} \right) \mu_1(\tau) d\tau \leqslant \\ \leqslant \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda x_0} \frac{(\lambda-t)(\lambda x_0-t)(\lambda \xi_0-t)}{(1-t)(x_0-t)(\xi_0-t)} \mu_1^2(t) dt \leqslant \lambda^2 \int_0^{\lambda x_0} \mu_1^2(t) dt. \end{aligned}$$

Аналогично можно показать справедливость второй части нашего утверждения.

Следовательно, решения  $\mu_1(x)$ ,  $0 < x < \lambda x_0$ ,  $\mu_2(x)$ ,  $\mu x_0 + 1 - \mu < x < 1$ , уравнений (10) и (11) существуют, и они выражаются сингулярными интегралами. Подставляя полученное в результате обращения уравнения (10) выражение  $f_t(\lambda t)$  в правую часть (11) и обращая левую часть последнего уравнения относительно  $\varphi_x(x)$ ,  $\mu x_0 + 1 - \mu < x < 1$ , получим интегральное уравнение Фредгольма второго рода относительно неизвестной функции  $\varphi$ , эквивалентное задаче. Следовательно, существование решения полученного уравнения следует из единственности решения смешанной задачи.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VII 1958



# О НЕКОТОРЫХ ТИПАХ ОДНОРОДНЫХ РИМАНОВЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 29 IV 1958)

1. Пусть  $V_n$  — однородное риманово пространство с положительно-определенной метрикой,  $G$  — его группа движений и  $H$  — стационарная группа данной точки  $P_0$ . Если  $E$  — касательное пространство в этой точке, то группу  $H$  можно рассматривать как группу вращений (группу изотропии) в  $E$ .

В работе Г. И. Кручовича и автора <sup>(1)</sup> получена следующая теорема: Если группа изотропии  $H$  распадается в прямое произведение двух подгрупп  $H = H_0 \times H_1$ , где  $H_1$  — неприводимая и не допускает перестановочных с собой вращений на плоскости  $E_1$ , на которой она действует в  $E$ , а  $H_0$  действует на ортогональном дополнении к  $E_1$ , то пространство  $V_n$  полуприводимо, т. е. его метрика приводится к виду

$$ds^2 = g_{i_0 j_0}(x^{k_0}) dx^{i_0} dx^{j_0} + \sigma(x^{k_1}) g_{i_1 j_1}(x^{k_1}) dx^{i_1} dx^{j_1} \quad (1)$$

$$(i_0, j_0 = 1, \dots, q, \quad i_1, j_1 = q+1, \dots, n)$$

и группа  $G$  является перемешивающей группой этого пространства <sup>(2)</sup>.

Целью настоящей заметки является изучение таких однородных римановых пространств  $V_n$ , для которых группа изотропии  $H$  действует неприводимо на плоскости  $E_1$  и допускает там перестановочные с собой вращения. При этом предполагается, что ортогональное дополнение  $E_0$  к  $E_1$  в касательном пространстве  $E$  состоит целиком из неподвижных направлений группы  $H$ .

2. Пусть  $\{M, e_1, \dots, e_n\}$  — система допустимых относительно группы движений  $G$  ортореперов в  $V_n$  и

$$dM = \omega^i e_i, \quad de_i = \omega_j^i e_j \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (2)$$

уравнения бесконечно малых перемещений этих реперов;  $\omega^i, \omega_j^i$  — инвариантные формы группы  $G$ . Имеют место уравнения Маурера — Картана:

$$d\omega^i = \frac{1}{2} C_{jk}^i [\omega^j \omega^k] + a_{j\rho}^i [\omega^j \theta^\rho] \quad (\rho, r = n+1, \dots, r); \quad (3)$$

$$d\theta^\rho = \frac{1}{2} C_{\lambda\mu}^\rho [\theta^\lambda \theta^\mu] + C_{i\tau}^\rho [\omega^i \theta^\tau] + \frac{1}{2} C_{lm}^\rho [\omega^l \omega^m], \quad (4)$$

где  $\omega^i, \theta^\rho$  — независимые формы из  $\omega^i, \omega_j^i; C_{jk}^i, C_{\lambda\mu}^\rho, C_{i\tau}^\rho, a_{j\rho}^i, C_{lm}^\rho$  — структурные константы группы  $G$ . Они удовлетворяют соотношениям, вытекающим из тождеств Якоби:

$$a_{i\rho}^i a_{j\sigma}^j - a_{i\sigma}^i a_{j\rho}^j = C_{\sigma\rho}^\tau a_{j\tau}^i; \quad (5)$$

$$a_{i\tau}^k C_{m\rho}^\tau - a_{m\tau}^k C_{i\rho}^\tau = C_{lm}^i a_{i\rho}^k + C_{il}^k a_{m\rho}^i - C_{im}^k a_{i\rho}^l, \quad (6)$$

$$a_{i\tau}^k C_{mn}^\tau + a_{m\tau}^k C_{ni}^\tau + a_{n\tau}^k C_{im}^\tau = C_{lm}^i C_{in}^k + C_{mn}^i C_{il}^k + C_{ni}^i C_{im}^k \quad (7)$$

и т. д. При этом  $A_p = \| a_{j\rho}^i \|$  являются матрицами бесконечно малых вращений группы изотропии.

Если выбрать реперы так, чтобы  $e_1, \dots, e_q$  лежали в  $E_0$ , а  $e_{q+1}, \dots, e_n$  — в  $E_1$ , то

$$a_{j\rho}^{i_0} = a_{i_0\rho}^j = 0. \quad (8)$$

Вследствие этого из уравнений (6) получим следующие результаты:

$$1) C_{j_0 k_0}^{i_1} = 0, \quad C_{j_0 k_1}^{i_0} = 0.$$

2) Матрицы  $C^{i_0} = \| C_{i_0 k_1}^{i_0} \|$  перестановочны с матрицами  $A_p$  для всех  $i_0$  и  $p$ .

3) Каждый из операторов  $X_{k_0} = C_{j_1 k_0}^{i_1} x^{j_1} \frac{\partial}{\partial x^{i_1}}$  порождает линейный нормализатор группы  $H$  в  $E_1$ .

3. В дальнейшем будут использованы следующие алгебраические предположения.

**Лемма 1.** Пусть  $H$  — неприводимая ортогональная группа, действующая в  $m$ -мерном пространстве  $E_m$ ;  $H'$  — совокупность всех вращений в  $E_m$ , перестановочных с каждым вращением из  $H$ , образующая, очевидно, также группу. Тогда возможны только три случая: 1)  $H'$  не содержит ни одного вращения; 2)  $H'$  является однопараметрической группой; 3)  $H'$  является трехпараметрической группой  $H'_3$ .

**Лемма 2** (3). Если существует вращение  $g$ , перестановочное с группой  $H$ , то  $m = 2s$  и в подходящей системе координат вращению  $g$  соответствует матрица

$$I_1 = \left\| \begin{array}{cc} 0 & E_s \\ -E_s & 0 \end{array} \right\| \quad (E_s \text{ — единичная матрица порядка } s) \quad (9)$$

в ортогональной алгебре  $D_s$ .

**Лемма 3.** Если  $H' = H'_3$ , то  $m = 4s$  и в специальной системе координат  $H'_3$  соответствует подалгебра ортогональной алгебры  $D_{2s}$  с базисными матрицами

$$I_1 = \left\| \begin{array}{cc} 0 & E_{2s} \\ -E_{2s} & 0 \end{array} \right\|, \quad I_2 = \left\| \begin{array}{cc} A & B \\ B-A & \end{array} \right\|, \quad I_3 = \left\| \begin{array}{cc} B & -A \\ -A & -B \end{array} \right\|, \quad (10)$$

где  $A, B$  — кососимметрические перестановочные матрицы  $2s$ -го порядка, удовлетворяющие равенству  $A^2 + B^2 = -E_{2s}$ .

Заметим, что  $I_1, I_2, I_3$  и  $E_{4s}$  составляют базисы матричного представления тела кватернионов.

**Лемма 4.** Если  $g$  является одномерным линейным нормализатором неприводимой ортогональной группы  $H$  в  $E_m$ , то  $g$  соответствует матрица  $\lambda E + A + B$ , где  $E$  — единичная матрица,  $A = \| a_{\beta}^{\alpha} \|$  принадлежит алгебре Ли группы  $H$ ,  $B = \| b_{\beta}^{\alpha} \|$  — алгебре Ли группы  $H'$ .

4. Если группа изотропии  $H$  не допускает перестановочных с собой вращений, то, согласно цитированной выше теореме, пространство  $V_n$  полуприводимо с метрикой (1). В случае  $\sigma \neq \text{const}$  можно несколько уточнить эту теорему, а именно,  $g_{i,j_1}(x^{k_1}) dx^{i_1} dx^{j_1}$  в (1) должна быть эвклидовой. Поэтому можно выбрать систему координат так, чтобы

$$ds^2 = g_{i_0 j_0}(x^{h_0}) dx^{i_0} dx^{j_0} + e^{-2x^1} [(dx^{q+1})^2 + \dots + (dx^n)^2]. \quad (11)$$

Кроме того, мы получаем и следующую теорему.

**Теорема 1.** Однородное риманово пространство  $V_n$  ( $ds^2 > 0$ ) не допускает группы подобий более широкой, чем группа движений, за исключением того случая, когда  $V_n$  эвклидово.



5. Рассмотрим теперь случай, когда группа изотропии  $H$  допускает только однопараметрическую группу перестановочных вращений. Тогда уравнения (2) можно написать в виде

$$d\omega^1 = 1/2 C_{j_0 k_0}^1 [\omega^{j_0} \omega^{k_0}] + C \sum_{\alpha} [\omega^{\alpha}, \omega^{\alpha+s}] \quad \left( s = \frac{n-q}{2}, \alpha = q+1, \dots, q+s \right),$$

$$d\omega^a = 1/2 C_{j_0 k_0}^a [\omega^{j_0} \omega^{k_0}] \quad (a = 2, \dots, q), \quad (12)$$

$$d\omega^{i_1} = 1/2 C_{j_1 k_1}^{i_1} [\omega^{j_1} \omega^{k_1}] + C_{m_0} [\omega^{i_1} \omega^{m_0}] + b_{i_1 m_0}^{i_1} [\omega^{i_1} \omega^{m_0}] + a_{j_1 \rho}^{i_1} [\omega^{j_1} \omega^{\rho}],$$

где матрицы  $B_{m_0} = \| b_{i_1 m_0}^{i_1} \|$  перестановочны с матрицами  $A_{\rho}$  для всех  $m_0$  и  $\rho$ ;  $C$  — постоянная.

а) Если  $C = 0$ , то мы возвращаемся к случаю (11) или к приводимой метрике (1) при  $\sigma = \text{const}$ .

б) Если  $C \neq 0$ , а все  $C_{m_0} = 0$ , то в некоторой системе координат метрика пространства приводится к виду

$$ds^2 = ds_0^2(x^a) + \left[ dx^1 + \omega(x^a, dx^a) + \frac{C}{2} \sum_{\alpha} (x^{\alpha} dx^{s+\alpha} - x^{s+\alpha} dx^{\alpha}) \right]^2 + ds_1^2(x^{i_1}), \quad (13)$$

где  $ds_0^2(x^a)$  —  $(q-1)$ -мерная метрика, допускающая просто-транзитивную группу движений  $G^{(1)}$ ; формы  $\bar{\omega}^1 = dx^1 + \omega(x^a, dx^a)$  являются инвариантными формами группы движений  $G_q$ , состоящей из  $G^{(1)}$  и одномерного центра,  $ds_1^2(x^{i_1})$  —  $(n-q)$ -мерная метрика с транзитивной группой движений  $G^{(2)}$ , оставляющей внешнюю форму  $\sum_{\alpha} [dx^{\alpha} dx^{s+\alpha}]$  инвариантной.

с) Если  $C \neq 0$  и не все  $C_{m_0} = 0$ , то

$$ds^2 = ds_0^2(x^a) + e^{-2f(x^a)} \left[ dx^1 + \omega(x^a, dx^a) + 1/2 C \sum_{\alpha} (x^{\alpha} dx^{s+\alpha} - x^{s+\alpha} dx^{\alpha}) \right]^2 +$$

$$+ e^{-2f(x^a)} [(dx^{q+1})^2 + \dots + (dx^n)^2], \quad (14)$$

где  $ds_0^2$  —  $(q-1)$ -мерная метрика, допускающая просто-транзитивную группу  $G^{(1)}$ ;  $df = C_a \omega^a$ ; формы  $\bar{\omega}^1 = e^{-2f(x^a)} [dx^1 + \omega(x^a, dx^a)]$ ,  $\omega^a$  — инвариантные формы некоторой группы  $G_q$ , которая имеет  $(q-1)$ -мерный нормальный делитель с непрерывным центром;  $G^{(1)}$  — подгруппа  $G_q$ .

Заметим, что в случаях б) и с)  $x^{i_1} = \text{const}$  представляют собой вполне геодезические и импримитивные многообразия, однако вся метрика  $ds^2$  не является полуприводимой, так как поле плоскостей  $E_1$  не голономно. Геодезические линии  $x^1 = t$  образуют систему импримитивности группы движений и сами являются траекториями сдвига.

6. Переходим к более сложному случаю, когда  $H$  допускает трехпараметрическую перестановочную с собой группу вращений. Мы обозначим через  $\Omega^1, \Omega^2, \Omega^3$  внешние формы второго порядка, соответствующие кососимметрическим матрицам  $I_1, I_2, I_3$ . Тогда уравнения (3) имеют вид

$$d\omega^{i_0} = 1/2 C_{j_0 k_0}^{i_0} [\omega^{j_0} \omega^{k_0}] + C_{\rho}^{i_0} \Omega^{\rho}; \quad (15)$$

$$d\omega^{i_1} = 1/2 C_{j_1 k_1}^{i_1} [\omega^{j_1} \omega^{k_1}] + C_{m_0} [\omega^{i_1} \omega^{m_0}] + b_{j_1 m_0}^{i_1} [\omega^{j_1} \omega^{m_0}] + a_{j_1 \rho}^{i_1} [\omega^{j_1} \omega^{\rho}]. \quad (16)$$

Здесь возможны следующие случаи:

а) Все  $C_{\rho}^{i_0} = 0$ ; тогда имеют место результаты п. 4.

б) Все  $q$  форм  $C_{\rho}^{i_0} \Omega^{\rho}$  пропорциональны; тогда получаются результаты п. 5.

с) Среди форм  $C_{\rho}^{i_0} \Omega^{\rho}$  зависимыми являются 2 формы.

d) Формы  $C_{p\Omega}^i$  выражаются через 3 независимые формы из их числа. Рассмотрим сначала случай d). В этом случае метрика пространства имеет один из следующих двух видов:

$$ds^2 = ds_0^2(x^a) + g_{pt}\omega^p\omega^t + ds_1^2(x^{i_1}) \quad (17)$$

$$(a = 4, 5, \dots, q; \quad p, t, u = 1, 2, 3);$$

$$ds^2 = ds_0^2(x^a) + g_{pt}\omega^p\omega^t + e^{-2f(x^a)}[(dx^{q+1})^2 + \dots + (dx^n)^2], \quad (18)$$

где  $ds_0^2 = \sum_a (\omega^a)^2 - (q-3)$ -мерная метрика, допускающая просто-транзитивную группу  $G^{(1)}$ ;

$$\omega^p = \varphi_t^p(x^a)[\bar{\omega}^t(x^u, dx^u) + \pi^t(x^a, dx^a) + \sigma^t(x^{i_1}, dx^{i_1})]; \quad (19)$$

$\varphi_u^p(x^a)$  определяются из вполне интегрируемой системы

$$d\varphi_t^p = -C_{ua}^p \varphi_t^u \omega^a; \quad (20)$$

$g_{pt}$  — постоянные, соответствующие симметрической положительной матрице 3-го порядка. При этом

1)  $\bar{\omega}^1, \bar{\omega}^2, \bar{\omega}^3$  удовлетворяют соотношениям

$$d\bar{\omega}^1 = \alpha[\bar{\omega}^2\bar{\omega}^3], \quad d\bar{\omega}^2 = \beta[\bar{\omega}^3\bar{\omega}^1], \quad d\bar{\omega}^3 = \gamma[\bar{\omega}^1\bar{\omega}^2], \quad (21)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — постоянные, равные нулю в случае (18);

2) формы  $\varphi_t^p(x^a)[\bar{\omega}^t + \pi^t]$ ,  $\omega^a$  определяют группу  $G_q$ , которая содержит  $(q-1)$ -мерный нормальный делитель в случае (18);

3) формы  $\sigma^t$  удовлетворяют соотношениям

$$\Omega^p = \varphi_t^p d\sigma^t; \quad (22)$$

4)  $ds_1^2(x^{i_1})$  в (17) —  $(n-q)$ -мерная метрика, допускающая группу движений с группой изотропии  $H$ , которая оставляет инвариантными внешние формы  $d\sigma^t$ .

Заметим, что пространство имеет  $\infty^{n-3}$  импримитивных трехмерных вполне геодезических многообразий  $V_3$ :  $x^a = \text{const}$ ,  $x^i = \text{const}$ , каждая геодезическая линия которых является траекторией сдвига. В случае (18) каждое  $V_3$  имеет евклидову метрику.

В случае c) сохраняются результаты (17) и (18), только  $p, t = 1, 2$ ,  $a = 3, \dots, q$  и  $\bar{\omega}^1 = \bar{\omega}^2 = 0$ .

Полученные результаты сформулируем в следующей теореме.

**Теорема 2.** Если группа изотропии однородного риманова пространства  $V_n$  оставляет неподвижными все направления на плоскости  $E_0$  и действует неприводимо на ортогональном дополнении  $E_1$  к  $E_0$ , то метрика пространства имеет вид (1) (в ней  $\sigma(x^{h_0}) = 1$ ), (11), (13), (14), (17) или (18).

Заметим, что в случаях (11), (14), (18) метрика определяется заданием группы  $G_q$  с указанными выше свойствами, а в случаях (1), (13), (17) — группы  $G_q$  и  $(n-q)$ -мерной метрики, допускающей транзитивную группу движений с группой изотропии  $H$ , которая оставляет инвариантными одну или три внешние формы второго порядка в случаях (13) и (17) соответственно.

В заключение выражаю искреннюю благодарность П. К. Рашевскому, А. М. Васильеву и Г. И. Кручковичу за ценную помощь.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. И. Кручкович, Гу Чао-хао, ДАН, 120, № 6 (1958). <sup>2</sup> Г. И. Кручкович, Усп. матем. наук, 12, 6(78), 149 (1957). <sup>3</sup> Э. Картан, Геометрия группы Ли и симметрические пространства, ИЛ, 1949, стр. 162.



И. И. ДАНИЛЮК

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОЙ ЗАДАЧИ С КОСОЙ ПРОИЗВОДНОЙ ПРИ ПОМОЩИ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ФРЕДГОЛЬМА

(Представлено академиком И. Н. Векуа 19 IV 1958)

1. В этой статье к исследованию задачи с косою производной будет привлечена система интегральных уравнений Фредгольма. Ограничиваясь односвязным случаем, мы можем без ущерба для общности предположить, что область  $D$ , где ищется решение задач, есть единичный круг с окружностью  $\Gamma$ , так как к этому случаю всегда можно свести задачу при помощи конформного отображения. Для большей общности мы рассмотрим однопараметрическое семейство задач  $B_\lambda$ .

Задача  $B_\lambda$ . Найти непрерывную в  $D + \Gamma$  функцию  $f = u + iv$ , представляющую собой обобщенное решение уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{z}} = \lambda B(z) \overline{f(z)}, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (1)$$

и имеющую непрерывно продолжимую на  $\Gamma$  производную  $\partial f / \partial z$ , причем на  $\Gamma$  удовлетворяется граничное условие:

$$\operatorname{Re} \left[ a \frac{\partial f}{\partial \bar{z}} + \lambda b f \right] = \gamma, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (2)$$

Здесь  $B(z)$  — заданная в  $D$  функция, обладающая производной  $B_z \in L_p(D)$ ,  $p > 2$ ; заданные на  $\Gamma$  функции  $a, b$  непрерывно дифференцируемы, а  $\gamma$  —  $H$ -непрерывна;  $\lambda$  — действительный параметр. В силу предположения  $a(t) \neq 0$ ,  $t \in \Gamma$ , можно считать, что  $|a| = 1$ .

Как показано в (1), эта задача эквивалентна следующей задаче:

Задача  $C_\lambda$ . Определить обобщенное непрерывно продолжимое на  $\Gamma$  решение системы

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial \bar{z}} &= \lambda B \overline{F_1}, \\ \frac{\partial F_2}{\partial \bar{z}} &= \lambda B_z \overline{F_1} + \lambda^2 |B|^2 \overline{F_1}, \\ \frac{\partial F_3}{\partial \bar{z}} &= \overline{F_2}, \end{aligned} \quad (3)$$

удовлетворяющее на  $\Gamma$  краевому условию

$$\operatorname{Re} [g_1(t) F(t)] = h_1(t),$$

$$g_1 = \begin{pmatrix} \lambda b & a & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ i & 0 & i \end{pmatrix}, \quad F = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix}, \quad h_1 = \begin{pmatrix} \gamma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Легко показать, что задача  $C_\lambda$  может быть приведена к некоторому виду, когда за счет незначительного усложнения правой части системы (3) матрица  $g_1$  не содержит элемента  $\lambda b$ , а входящая в нее функция  $a(t)$  имеет вид  $t^{-\kappa}$ , где  $\kappa$  — индекс рассматриваемых задач, равный приращению функции  $\frac{1}{2\pi} [\arg \overline{a(t)}]$  при однократном обходе  $t$  вдоль  $\Gamma$  в положительном направлении. В самом деле, обозначая через  $\beta(z)$  произвольное продолжение внутрь  $D$  функции  $b/a$ , заданной на  $\Gamma$ , подчиненное условию  $\beta_z \in L_p(D)$ ,  $p > 2$ , и вводя новую неизвестную функцию  $\tilde{\varphi}_2$  по формуле  $\varphi_2 = F_2 + \lambda \beta F_1$ , мы получим первое упрощение в условии (4). Обозначим, далее, через  $\Omega(z)$  аналитическую в  $D$  функцию, действительная часть которой имеет на  $\Gamma$  значения  $\arg a(t) + \kappa \arg t$ ; эти значения однозначны в силу выбора числа  $\kappa$ , и  $\Omega(z)$  по ним строится по известной формуле Шварца. Делая еще одну замену неизвестных по формулам  $\varphi_1 = F_1$ ,  $\varphi_2 = e^{-i\Omega} \tilde{\varphi}_2$ ,  $\varphi_3 = F_3$ , мы получим, как показывают простые подсчеты, взамен (3) следующую систему:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = A_\lambda \varphi + B_\lambda \bar{\varphi},$$

$$A_\lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ (\lambda^2 |B|^2 + \lambda \beta_z) e^{i\Omega} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_\lambda = \begin{pmatrix} \lambda B & 0 & 0 \\ (\lambda^2 \beta B + \lambda B_z) e^{i\Omega} & 0 & 0 \\ -\lambda \bar{\beta} & e^{i\Omega} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

а краевое условие (4) заменится следующим:

$$\operatorname{Re} [g(t) \varphi(t)] = h(t),$$

$$g(t) = \begin{pmatrix} 0 & t^{-\kappa} & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ i & 0 & i \end{pmatrix}, \quad h = \begin{pmatrix} \gamma e^{\omega_\kappa} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

где  $\omega_\kappa = \operatorname{Im} \Omega(z)$ . Таким образом, краевое условие (6) задачи  $C_\lambda$  не содержит параметра  $\lambda$ .

2. Предположим сначала, что индекс задач  $\kappa$  неотрицателен ( $\kappa \geq 0$ ), и рассмотрим матрицу  $G(t)$ , определенную на  $\Gamma$  формулой

$$G(t) = g^{-1}(t) \overline{g(t)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & t^{2\kappa} & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

В силу предположения  $\kappa \geq 0$  эта матрица допускает продолжение внутрь области  $D$  как непрерывная и аналитическая по  $z$  матрица.

Рассмотрим теперь оператор

$$T_\lambda \varphi \equiv - \frac{1}{\pi} \iint_D \left[ \frac{\omega(t)}{t-z} + G(z) \frac{\overline{z\omega(t)}}{1-\bar{t}z} \right] d\bar{z}t, \quad (8)$$

$$i\omega(t) \equiv A_\lambda \varphi + B_\lambda \bar{\varphi}.$$

Важнейшее свойство этого оператора состоит в том, что он переводит любое множество вектор-функций  $\varphi(z) \in L_p(D)$ ,  $p > 2$ , в множество вектор-функций, удовлетворяющих условию (на контуре  $\Gamma$ )

$$\operatorname{Re} [g(t) T\varphi(t)] = 0, \quad t \in \Gamma, \quad (9)$$



что легко проверяется на основании соотношения (7). Кроме того, он линейен над полем действительных чисел, вполне непрерывен в действительном гильбертовом пространстве трехкомпонентных вектор-функций со скалярным произведением  $(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}) = \operatorname{Re} \iint_D \sum_{i=1}^3 \varphi_i^{(1)} \overline{\varphi_i^{(2)}} d\sigma$  и представляет одну из

примитивных относительно оператора  $\partial/\partial \bar{z}$ :  $\partial T\varphi/\partial \bar{z} = \omega(z)$ . В силу перечисленных свойств оператора  $T_\lambda$  для того, чтобы вектор-функция  $\varphi$  была решением системы (5), необходимо и достаточно, чтобы она удовлетворяла системе интегральных уравнений

$$\varphi(z) = T_\lambda \varphi(z) + \Phi(z), \quad (10)$$

где  $\Phi$  — непрерывный в  $D + \Gamma$  вектор аналитических функций. В силу соотношения (9) для того, чтобы решение системы (10) было решением задачи  $C_\lambda$ , необходимо и достаточно, чтобы  $\Phi$  было решением задачи (6) в классе аналитических функций. Эта задача решается эффективно, именно  $\Phi_1 = \alpha + i\beta$ ,  $\Phi_3 = \alpha - i\beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — произвольные действительные постоянные, а компонент  $\Phi_2$ , удовлетворяющий условию  $\operatorname{Re} t^{-\kappa} \Phi_2 = \gamma_1$ ,  $\gamma_1 = \gamma e^{\omega\kappa}$ , восстанавливается при помощи интеграла Шварца (по формуле (3), § 8):

$$\Phi_2(z) = \frac{z^\kappa}{2\pi i} \int_\Gamma \gamma_1(t) \frac{t+z}{t-z} \frac{dt}{t} + i\tilde{\alpha} z^\kappa + \sum_{k=0}^{\kappa-1} \{\alpha_k (z^k z^{2\kappa-1}) + i\beta_k (z^k + z^{2\kappa-k})\}; \quad (11)$$

здесь  $\alpha$ ,  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $k = 0, 1, \dots, \kappa - 1$ , — произвольные постоянные, так что вектор  $\Phi$  содержит  $2\kappa + 3$  произвольных действительных параметров.

Таким образом, задача  $C_\lambda$  сводится к решению системы (10) с найденным свободным членом. Как показывают примеры задач типа В ((2), § 75, 3°), оператор  $T_\lambda$  может иметь непустой спектр  $S^+$ . Однако можно показать, что этот спектр всегда дискретный. Это следует из того, что число  $\lambda = 0$ , как можно показать, исходя из предыдущих соотношений, не есть собственное число оператора  $T_\lambda$ , и тогда, в силу одной теоремы из (4), резольвента его существует и мероморфна по  $\lambda$ .

Назовем множество  $S^+$  спектром задач  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$  при  $\kappa \geq 0$ . Мы можем сформулировать следующее утверждение.

**Теорема 1.** Допустим, что индекс задач  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$  неотрицателен ( $\kappa \geq 0$ ). Тогда спектр  $S^+$  этих задач всегда дискретный, и если  $\lambda$  не есть собственное значение, то однородные задачи  $\overset{0}{B}_\lambda$  и  $\overset{0}{C}_\lambda$  имеют точно  $2\kappa + 3$  линейно независимых над полем действительных чисел решений, а неоднородные задачи  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$  разрешимы при любой правой части. Если  $\lambda \in S^+$ , то число  $l$  линейно независимых решений однородных задач  $\overset{0}{B}_\lambda$  и  $\overset{0}{C}_\lambda$  равно  $l_* + 2\kappa + 3$ , причем число  $l_*$  линейно независимых решений однородной сопряженной задачи (1) удовлетворяет неравенствам  $l_* \leq k$  и  $l \geq k - 3$  при  $k > 3$ , где  $k$  — кратность собственного числа  $\lambda$ .

Последнее утверждение следует из теоремы 4 (1) и некоторых дополнительных рассуждений.

3. Рассмотрим теперь случай отрицательного индекса:  $\kappa_1 = -\kappa < 0$  ( $\kappa > 0$ ). Предыдущие построения в этом случае неприменимы, поскольку матрица (7) не может быть продолжена внутрь  $D$  регулярно и аналитически, так что оператора типа (8) не существует. Однако систему интегральных уравнений, к исследованию которой сводится задача  $C_\lambda$ , все же можно получить (ср. (5)). Именно, построим оператор

$$K_\lambda \varphi \equiv -\frac{1}{\pi} \iint_D \left[ \frac{\omega(t)}{t-z} + \overline{G(t)} \frac{\overline{\omega(t)}}{t(1-\bar{t}z)} \right] d\sigma_t. \quad (12)$$

Он обладает всеми свойствами, присущими оператору (8), за исключением свойства (9). Его спектр  $S^-$  назовем спектром задач  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$  при отрицательном индексе  $\kappa_1 < 0$ .

**Теорема 2.** Допустим, что индекс задач  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$  отрицателен ( $\kappa_1 = -\kappa$ ,  $\kappa > 0$ ). Всякое решение задачи  $C_\lambda$  удовлетворяет также системе интегральных уравнений:

$$\varphi(z) = K_\lambda \varphi(z) + \Phi(z), \quad (13)$$

где голоморфный непрерывный в  $D + \Gamma$  вектор  $\Phi$  определяется при помощи формулы

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \overline{g^{-1}(t)} \frac{h(t) dt}{t-z} - G(0) \overline{\varphi(0)} \quad (14)$$

( $g$  и  $G$  имеют те же значения (6) и (7), что и выше). Спектр  $S^-$  этих задач тоже всегда дискретен, и если  $\lambda$  не есть собственное значение, то число решений  $l$ , линейно независимых над полем действительных чисел, однородных задач  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$  не превосходит двух, причем в зависимости от функции  $B(z)$  возможны случаи:  $l = 1$ ,  $l = 2$ .

Если  $\lambda \notin S^-$ , то система (13) разрешима при любом свободном члене  $\Phi(z)$ , однако ее решение не дает, вообще говоря, решения неоднородной задачи  $C_\lambda$  с правой частью  $h$ , входящей в (14). Кроме того, при разыскании решений задачи  $C_\lambda$  естественно нормировать их в начале координат условием  $\varphi_1(0) = \alpha + i\beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые действительные постоянные, поскольку, как следует из теоремы 2, возможны случаи неоднозначной разрешимости  $C_\lambda$ . Заданная на  $\Gamma$  функция  $\gamma_1$  имеет вид суммы  $\gamma +$   $^{(2)}\gamma$ , где  $\gamma$  принадлежит к подпространству  ${}^1H_2^{(1)}(\Gamma)$  из  $H_2(\Gamma)$ , натянутому на базис  $1, \cos \varphi, \sin \varphi, \dots, \cos \kappa \varphi, \sin \kappa \varphi$ , а  $\gamma$  принадлежит его ортогональному дополнению. Как следует из (14), составляющая  $\gamma$  на решение никакого влияния не оказывает: оно определяется исключительно  $^{(2)}\gamma$  и нормировкой в начале координат.

**Теорема 3.** Существуют три функции  $\nu(t)$   $^{(1)}\mu(t)$ ,  $^{(2)}\mu(t)$ , принадлежащие подпространству  $H_2^{(1)}(\Gamma)$  (причем  $\nu$  вполне определяется составляющей  $\gamma$ , а  $^{(2)}\mu$ ,  $^{(1)}\mu$  от  $\gamma_1$  не зависят) такие, что неоднородные задачи  $C_\lambda$  и  $B_\lambda$  при  $\lambda \notin S^-$  имеют единственное решение, нормированное условием  $\varphi_1(0) = \alpha + i\beta$ , с видоизмененной функцией  $\gamma^* = \gamma(t) + \nu(t) +$   $^{(1)}\alpha \mu(t) + \beta^{(2)}\mu(t)$  в соответствующих правых частях задач  $B_\lambda$  и  $C_\lambda$ .

В заключение выражаю сердечную благодарность И. Н. Векуа за ценные советы при написании работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
14 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Д а н и л ю к, ДАН, 122, № 1 (1958). <sup>2</sup> Н. И. М у с х е л и ш в и л и, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946. <sup>3</sup> И. Н. В е к у а, Матем. сборн., 31(73), 2 (1952). <sup>4</sup> J. D. Т а т а г к и п, Ann. Math., 2 ser., 28, 127 (1927). <sup>5</sup> И. Н. В е к у а, ДАН, 92, № 6 (1953).



А. Ю. ЛУЧКА

# ДОСТАТОЧНОЕ УСЛОВИЕ СХОДИМОСТИ МЕТОДА ОСРЕДНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОПРАВОК

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 13 V 1958)

Рассмотрим линейное интегральное уравнение Фредгольма II рода

$$y(x) = \varphi(x) + \lambda \int_a^b K(x, \xi) y(\xi) d\xi \quad (0 < |\lambda| < \infty). \quad (1)$$

Допустим, что функции  $\varphi(x)$  и  $K(x, \xi)$  вещественны и принадлежат пространству  $L^2(a, b)$ . Пусть уравнение (1) имеет единственное решение при некотором значении параметра  $\lambda$ .

Метод осреднения функциональных поправок, изложенный в (1-4), заключается в том, что в первом приближении полагаем

$$y_1(x) = \varphi(x) + \lambda \alpha_1 \int_a^b K(x, \xi) d\xi, \quad (2)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{1}{h} \int_a^b y_1(x) dx \quad (h = b - a > 0). \quad (3)$$

Из равенства (2) и (3) определяем  $\alpha_1$ :

$$\alpha_1 = \frac{1}{D(\lambda)} \int_a^b \varphi(x) dx, \quad (4)$$

где

$$D(\lambda) = h - \lambda \int_a^b \int_a^b K(x, \xi) d\xi dx.$$

В  $n$ -м приближении полагаем

$$y_n(x) = \varphi(x) + \lambda \int_a^b K(x, \xi) (y_{n-1}(\xi) + \alpha_n) d\xi, \quad (5)$$

где

$$\alpha_n = \frac{1}{h} \int_a^b \delta_n(x) dx; \quad (6)$$

$$\delta_n(x) = y_n(x) - y_{n-1}(x) \quad (n = 2, 3, \dots). \quad (7)$$

Из равенства (5), (6) и (7) получаем

$$\delta_n(x) = \lambda \int_a^b K(x, \xi) (\delta_{n-1}(\xi) - \alpha_{n-1}) d\xi + \lambda \alpha_n \int_a^b K(x, \xi) d\xi; \quad (8)$$

$$\alpha_n = \frac{\lambda}{D(\lambda)} \int_a^b \int_a^b K(x, \xi) (\delta_{n-1}(\xi) - \alpha_{n-1}) d\xi dx \quad (n = 2, 3, \dots). \quad (9)$$

Пусть  $D(\lambda) \neq 0$ . Тогда из предположений относительно функций  $\varphi(x)$  и  $K(x, \xi)$  следует, что все функции  $y_n(x)$ , а значит, и все функции  $\delta_n(x)$  принадлежат пространству  $L^2(a, b)$ .

Функции  $\delta_n(x)$  и  $\alpha_n$  можно представить в виде

$$\delta_n(x) = \lambda \int_a^b (K(x, \xi) - M(x)) (\delta_{n-1}(\xi) - \lambda h \alpha_{n-1} t) d\xi + \lambda \alpha_n h M(x); \quad (8')$$

$$\alpha_n = \frac{\lambda}{D(\lambda)} \int_a^b \int_a^b (K(x, \xi) - M(x)) (\delta_{n-1}(\xi) - \lambda h \alpha_{n-1} t) d\xi dx, \quad (9')$$

где

$$M(x) = \frac{1}{h} \int_a^b K(x, \xi) d\xi,$$

$t$  — произвольный параметр.

Вычтем из обеих частей равенства (8')  $\lambda h \alpha_n t$ , полученный результат возведем в квадрат и проинтегрируем по  $x$ ; тогда получим

$$\begin{aligned} \Phi_n(t) &= \int_a^b (\delta_n(x) - \lambda h \alpha_n t)^2 dx = \\ &= \lambda^2 \int_a^b \left\{ \int_a^b (K(x, \xi) - M(x)) (\delta_{n-1}(\xi) - \lambda h \alpha_{n-1} t) d\xi + \alpha_n h (M(x) - t) \right\}^2 dx. \end{aligned}$$

Используя неравенство Минковского, получим:

$$\begin{aligned} \{\Phi_n(t)\}^{1/2} &\leq \left| \lambda \left| \int_a^b \left[ \int_a^b (K(x, \xi) - M(x)) (\delta_{n-1}(\xi) - \lambda h \alpha_{n-1} t) d\xi \right]^2 dx \right|^{1/2} + \right. \\ &\quad \left. + \left| \lambda \right| h \left\{ \alpha_n^2 \int_a^b (M(x) - t)^2 dx \right\}^{1/2} \right|. \end{aligned}$$

Применяя неравенство Коши — Буняковского, окончательно получим неравенство

$$\begin{aligned} \{\Phi_n(t)\}^{1/2} &\leq \left| \lambda \left| \int_a^b \int_a^b (K(x, \xi) - M(x))^2 d\xi dx \right|^{1/2} \cdot \{\Phi_{n-1}(t)\}^{1/2} + \right. \\ &\quad \left. + \left| \lambda \right| h \left\{ \alpha_n^2 \int_a^b (M(x) - t)^2 dx \right\}^{1/2} \right|. \end{aligned} \quad (10)$$

Из (9') имеем:

$$\alpha_n^2 \leq \frac{\lambda^2 h}{D^2(\lambda)} \Phi_{n-1}(t) \int_a^b \int_a^b (K(x, \xi) - M(x))^2 d\xi dx. \quad (11)$$



На основании (11) из (10) получаем соотношение

$$\{\Phi_n(t)\}^{1/2} \leq |\lambda| \{\Phi_{n-1}(t)\}^{1/2} \left\{ \int_a^b \int_a^b (K(x, \xi) - M(x))^2 d\xi dx \right\}^{1/2} \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{h^{3/2} |\lambda|}{|D(\lambda)|} \left[ \int_a^b (M(x) - t)^2 dx \right]^{1/2} \right\}.$$

Положим  $t = K = \frac{1}{h^2} \int_a^b \int_a^b K(x, \xi) d\xi dx$ ; тогда

$$\Phi_n(K) \leq \mathcal{L}^2 \Phi_{n-1}(K), \quad (12)$$

где

$$\mathcal{L}^2 = \lambda^2 \int_a^b \int_a^b (K(x, \xi) - M(x))^2 d\xi dx \left\{ 1 + \frac{h^{3/2} |\lambda|}{|D(\lambda)|} \left[ \int_a^b (M(x) - K)^2 dx \right]^{1/2} \right\}^2,$$

или

$$\mathcal{L}^2 = \lambda^2 (B^2 - hM^2) \left\{ 1 + \frac{h^{1/2} |\lambda|}{|D(\lambda)|} [M^2 - hK^2]^{1/2} \right\}^2;$$

$$B^2 = \int_a^b \int_a^b K^2(x, \xi) d\xi dx; \quad (13)$$

$$M^2 = \frac{1}{h^2} \int_a^b \left( \int_a^b K(x, \xi) d\xi \right)^2 dx.$$

Так как функции  $\varphi(x)$ ,  $K(x, \xi)$  принадлежат пространству  $L^2(a, b)$ , то из равенств (2) и (4) ( $D(\lambda) \neq 0$ ) следует, что

$$\Phi_1(K) \leq C \quad (\delta_1(x) = y_1(x)). \quad (14)$$

Пусть  $\mathcal{L}^2 < 1$ ; тогда из (12) и (14) следует, что при  $n \rightarrow \infty$   $\Phi_n(K) \rightarrow 0$ ; следовательно, по (11),  $\alpha_n^2 \rightarrow 0$ , а отсюда и  $\alpha_n \rightarrow 0$ .

Из  $\Phi_n(K) = \int_a^b (\delta_n(x) - \lambda h K \alpha_n)^2 dx$  следует, что при  $n \rightarrow \infty$

$\int_a^b \delta_n^2(x) dx \rightarrow 0$ ; т. е. последовательность функций  $y_n(x)$  сходится в себе.

Так как пространство  $L^2(a, b)$  полное, то отсюда следует, что последовательность функций  $y_n(x)$  сходится при  $n \rightarrow \infty$  к функции  $Y(x)$ , принадлежащей пространству  $L^2(a, b)$ . Очевидно, что функция  $Y(x)$  является решением уравнения (1).

Выведенное условие  $\mathcal{L}^2 < 1$  менее ограничительно, чем условие, приведенное в статье (2).

В случаях  $K(x, \xi) \equiv C$  и  $K(x, \xi) \equiv K(x)$   $B^2 - hM^2 = 0$ ,  $\mathcal{L}^2 = 0$ ,  $\alpha_2 = 0$ ; первое приближение дает точное решение.

Если  $\int_a^b K(x, \xi) d\xi = 0$ , то  $\mathcal{L}^2 = \lambda^2 B^2$ . В этом случае метод осреднения

функциональных поправок вырождается в метод последовательных приближений. При  $\lambda^2 B^2 < 1$ , как известно, сходимость метода последовательных приближений доказана.

Пример. Рассмотрим простое уравнение

$$y(x) = -20,2 \sqrt{x} + 3 \int_0^1 \sqrt{x}(\xi + 10) y(\xi) d\xi,$$

которое имеет очевидное решение  $y(x) = \sqrt{x}$ .

Для этого примера имеем:  $B^2 = \frac{331}{6}$ ;  $M^2 = \frac{441}{8}$ ;  $K^2 = 49$ ;  $D(\lambda) = 1 - 3 \cdot 7 = -20$ ;  $\mathcal{L}^2 = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{21}{80} \sqrt{2}\right)^2 < 1$ .

Следует заметить, что обычно используемое достаточное условие сходимости метода последовательных приближений в данном случае не удовлетворяется, так как  $\lambda^2 B^2 = \frac{331}{6} \cdot 9 > 1$ . Обычный процесс последовательных приближений в данном примере расходится. Однако методом осреднения функциональных поправок это уравнение решается. Первое и второе приближения имеют вид

$$y_1(x) = \sqrt{x} + 0,01 \sqrt{x};$$

$$y_2(x) = \sqrt{x} - 0,0001 \sqrt{x}.$$

$y_1(x) - y_2(x) = 0,0001 \sqrt{x}$ , т. е. относительная погрешность составляет 0,01%.

Институт математики  
Академии наук УССР

Поступило  
9 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Д. Соколов, Допов. АН УРСР, № 2 (1955). <sup>2</sup> Ю. Д. Соколов, Укр. матем. журн., 9, № 1 (1957). <sup>3</sup> Ю. Д. Соколов, Укр. матем. журн., 9, № 4 (1957). <sup>4</sup> Ю. Д. Соколов, Укр. матем. журн., 10, № 2 (1958).



В. А. МАНЕВИЧ

## КОМПЛЕКС ПРЯМЫХ ШЕСТОЙ СТЕПЕНИ, ПОРОЖДАЕМЫЙ ТЕТРАЭДРАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ

(Представлено академиком П. С. Александровым 12 V 1958)

В работе рассмотрено построение комплекса прямых 6-й степени  $\Sigma^6$ , порождаемого тетраэдральным квадратичным комплексом  $\Sigma^2$ , и получены некоторые свойства этого комплекса. Как известно <sup>(1)</sup>, комплекс  $\Sigma^6$  не рассматривался в литературе, и потому чисто синтетическое построение, а также свойства его, вытекающие из этого построения, представляют интерес.

Для тетраэдрального квадратичного комплекса  $\Sigma^2$  имеют место следующие две теоремы:

**Теорема 1.** *Конусы комплекса  $\Sigma^2$  с вершинами на прямой, проходящей через одну из главных точек комплекса, пересекают противоположную ей главную плоскость комплекса по одной и той же кривой 2-го порядка.*

**Теорема 2.** *Конусы комплекса  $\Sigma^2$  с вершинами в точках, лежащих на плоскости, проходящей через одну из главных точек комплекса, пересекают противоположную ей главную плоскость комплекса по кривым 2-го порядка, принадлежащим одному пучку.*

Одна из базисных точек этого пучка не является главной точкой комплекса  $\Sigma^2$ . Будем считать эту точку соответствующей для данной плоскости.

Рассмотрим произвольную прямую  $g$  пространства. Пусть  $X$  — произвольная точка этой прямой. Лучи комплекса  $\Sigma^2$ , проходящие через точку  $X$ , образуют конус 2-го порядка  $X^2$ . Через прямую  $g$  к конусу  $X^2$  можно провести две касательные плоскости  $\alpha$  и  $\beta$ .

$X^2 \cap \alpha \equiv l$ ;  $X^2 \cap \beta \equiv m$ ;  $l$  и  $m$  — лучи комплекса  $\Sigma^2$ . Лучи комплекса  $\Sigma^2$ , лежащие в плоскости  $\alpha$ , огибают кривую 2-го порядка  $\alpha^2$ ; лучи комплекса  $\Sigma^2$ , лежащие в плоскости  $\beta$ , огибают кривую 2-го порядка  $\beta^2$ . Луч  $l$  касается  $\alpha^2$  в точке  $X \in g$ ; луч  $m$  касается  $\beta^2$  также в точке  $X$ . Пусть  $X_1$  — вторая точка пересечения кривой  $\alpha^2$  с прямой  $g$ ;  $X_2$  — вторая точка пересечения кривой  $\beta^2$  с прямой  $g$ . Тогда произвольной точке  $X$  прямой  $g$  соответствуют две точки  $X_1$  и  $X_2$ . Это соответствие является [2,2]-значным инволюционным соответствием  $X \leftrightarrow (X_1, X_2)$ .

Поставим перед собой следующую задачу:

**Задача.** Изучить множество  $\Sigma$  прямых  $g$  пространства таких, что на каждой из них соответствие  $X \leftrightarrow (X_1, X_2)$  обращается в соответствие  $X \leftrightarrow (X_1 \equiv X_2)$ .

Пусть прямая  $g$  принадлежит множеству  $\Sigma$ , тогда каждой точке  $X \in g$  соответствует единственная точка  $X_1 \equiv X_2$ , принадлежащая  $g$ , такая, что конусы  $X^2$  и  $X_1^2$  комплекса  $\Sigma^2$  имеют две общие касательные плоскости.

Далее, опираясь на теоремы 1 и 2, можно сделать следующий вывод: все прямые, проходящие через точку пересечения  $g$  с главной плоскостью  $\gamma$  комплекса  $\Sigma^2$  и лежащие в плоскости, образованной  $g$  с противоположной  $\gamma$  главной точкой  $A$  комплекса  $\Sigma^2$ , будут принадлежать  $\Sigma$ . Пусть конусы комплекса  $\Sigma^2$  с вершинами на прямой  $g$  пересекают главную плос-

кость  $\gamma$  по кривым 2-го порядка, принадлежащим пучку  $|K^2|$ . Тогда на плоскости существуют  $\infty^1$  пар прямых (каждая такая пара получается от пересечения с плоскостью  $\gamma$  двух общих касательных плоскостей к каждой паре конусов  $X^2$  и  $X_1^2$ ), исходящих из точки  $O \equiv g \cap \gamma$ , таких, что каждая пара касается двух кривых пучка  $|K^2|$ . Обратное тоже будет верно, т. е. если из точки  $O$  можно провести  $\infty^1$  пар прямых таких, что каждая пара касается двух кривых пучка  $|K^2|$ , то существует пучок прямых  $g$  с центром в точке  $O$ , принадлежащий множеству  $\Sigma$ , причем плоскость этого пучка будет проходить через точку  $A$ .

Ставится следующая задача:

**Задача 1.** Дана произвольная точка  $O$  на плоскости  $\gamma$ . Определить число плоскостей из пучка с носителем  $OA$  таких, что прямые, проходящие через точку  $O$  и лежащие в них, принадлежат  $\Sigma$ .

Пучку плоскостей с носителем  $AO$  соответствует на плоскости  $\gamma$  кривая 2-го порядка  $K^2$ , проходящая через точку  $O$  и главные точки комплекса  $\Sigma^2$ , лежащие на плоскости  $\gamma$ .

Теперь задачу 1 можно свести к следующей:

**Задача 2.** На кривой 2-го порядка  $K^2$  определить число точек, соответствующие которым плоскости обладают тем свойством, что прямые, лежащие в них и проходящие через точку  $O$ , принадлежат множеству  $\Sigma$ .

На основании сказанного выше задачу 2 можно свести к следующей:

**Задача 3.** На кривой 2-го порядка  $K^2$  определить число таких точек  $Y$ , что каждая из них вместе с главными точками комплекса  $\Sigma^2$ , лежащими на плоскости  $\gamma$ , определит пучок кривых 2-го порядка  $|Y^2|$ , обладающий тем свойством, что существует  $\infty^1$  пар прямых, исходящих из точек  $O$ , таких, что каждая пара касается двух кривых пучка  $|Y^2|$ .

Прежде чем перейти к решению поставленного вопроса, остановимся на решении следующей задачи:

**Задача.** Дан пучок кривых 2-го порядка своими базисными точками. Найти геометрическое место точек  $X$ , обладающих следующим свойством: из точки  $X$  можно провести  $\infty^1$  пар прямых, каждая из которых касается двух кривых данного пучка.

Известна теорема: если секущая пересекает коническое сечение в двух точках  $A$  и  $A_1$ , две касательные к этому же коническому сечению в точках  $B$  и  $B_1$  и хорду прикосновения этих касательных в точке  $C$ , то  $C$  — двойная точка инволюции, определенной парами соответственных точек  $A, A_1$  и  $B, B_1$ . Опираясь на эту теорему, находим, что искомым геометрическим местом точек  $X$  являются диагональные прямые полного четырехугольника, образованного базисными точками данного пучка.

Используя полученный результат при решении задачи 3, находим, что на кривой 2-го порядка  $K^2$  существуют три точки, удовлетворяющие условию этой задачи.

Теперь можно сказать, что существуют три плоскости из пучка с носителем  $OA$ , где  $O$  — произвольная точка плоскости  $\gamma$ , удовлетворяющих условию задачи 1. Последнее говорит о том, что множество  $\Sigma$  является комплексом.

На произвольной прямой  $m$  плоскости  $\gamma$  существуют три точки  $D, D_1, D_2$ , обладающие тем свойством, что прямые, проходящие через них и лежащие в плоскости  $|ma|$ , принадлежат комплексу  $\Sigma$ .

При вращении прямой  $m$  около произвольной точки  $O \in \gamma$  точки  $D, D_1, D_2$  описывают кривые 2-го порядка, проходящие через точку  $O$  и главные точки комплекса  $\Sigma^2$ , лежащие на плоскости  $\gamma$ .

Из сказанного выше следует, что лучи комплекса  $\Sigma$ , проходящие через произвольную точку пространства, образуют три конуса 2-го порядка, проходящие через главные точки комплекса  $\Sigma^2$ . Таким образом, комплекс  $\Sigma$  является комплексом 6-го порядка.

По определению Штурма степень комплекса равна его порядку, следовательно, комплекс  $\Sigma$  есть комплекс 6-й степени  $\Sigma^6$ .

На основании изложенного получаем следующие свойства комплекса  $\Sigma^6$ :

1. В комплекс  $\Sigma^6$  входят лучи 4 связок и 4 полей, образованных вершинами и плоскостями главного тетраэдра комплекса  $\Sigma^2$ .

2. Пусть  $A$  и  $\gamma$  — главная точка и противоположная ей главная плоскость комплекса  $\Sigma^2$ . В каждой плоскости связки  $\{A\}$  лежат три пучка лучей комплекса  $\Sigma^6$ , вершины которых лежат на линии пересечения рассматриваемой плоскости с плоскостью  $\gamma$ .

3. Через произвольную точку плоскости  $\gamma$  проходят три плоскости связки  $\{A\}$ , в которых лежат пучки лучей комплекса  $\Sigma^6$  с центрами в данной точке. Лучи комплекса  $\Sigma^6$ , проходящие через произвольную точку пространства, образуют конус 6-го порядка, распадающийся на три конуса 2-го порядка, проходящие через вершины главного тетраэдра комплекса  $\Sigma^2$ .

4. Конусы комплекса  $\Sigma^6$  с вершинами на прямой, проходящей через точку  $A$ , пересекают плоскость  $\gamma$  по трем кривым 2-го порядка, принадлежащим одному пучку.

Московский авиационный институт  
им. Серго Орджоникидзе

Поступило  
8 IV 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften, 3, H. 7, Leipzig, 1920, S. 1084—1166.



А. В. ПОГОРЕЛОВ

## О РЕГУЛЯРНОСТИ ВЫПУКЛЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С РЕГУЛЯРНОЙ МЕТРИКОЙ В ПРОСТРАНСТВАХ ПОСТОЯННОЙ КРИВИЗНЫ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 IV 1958)

Пусть в пространстве постоянной кривизны  $K$  имеем выпуклую поверхность  $F$  (область на границе выпуклого тела). Будем говорить, что метрика поверхности регулярна ( $k$  раз дифференцируема, аналитическая), если на поверхности может быть введена координатная сеть  $(u)$  так, что коэффициенты  $\tilde{g}_{ij}$  ее линейного элемента  $d\tilde{s}^2 = \tilde{g}_{ij} du^i du^j$  ( $i, j = 1, 2$ ) являются регулярными (соответственно  $k$  раз дифференцируемыми, аналитическими) функциями переменных  $u^i$ .

Введем в пространстве аналитическую координатную сеть  $(v)$ ; это означает, что коэффициенты  $g_{ij}$  линейного элемента пространства  $ds^2 = g_{ij} dv^i dv^j$  аналитические функции  $v^1, v^2, v^3$ . При этом пространственные координаты  $v^i$  точки поверхности будут определенными функциями ее внутренних координат  $u^i$ :  $v^i = v^i(u^1, u^2)$ .

Настоящая заметка посвящена следующему вопросу. В какой степени внутренняя регулярность поверхности (регулярность  $\tilde{g}_{ij}(u^1, u^2)$ ) влечет за собой регулярность ее внешней формы (регулярность функций  $v^i(u^1, u^2)$ )? Этот вопрос возникает в связи с применением синтетических методов теории выпуклых поверхностей <sup>(1)</sup> к различным задачам изгибаия регулярных поверхностей в пространствах постоянной кривизны. В случае евклидова пространства ( $K = 0$ ) вопрос был решен в работе автора <sup>(2)</sup>. Применяемый там метод в принципе может быть использован и в общем случае ( $K \neq 0$ ). Окончательный результат, который при этом получается, состоит в следующей теореме.

**Т е о р е м а.** Если метрика выпуклой поверхности в пространстве постоянной кривизны  $k$  раз дифференцируема ( $k \geq 4$ ), гауссова кривизна поверхности положительна и больше кривизны пространства, то поверхность по крайней мере  $k - 1$  раз дифференцируема. Если метрика поверхности аналитическая, то поверхность аналитическая.

Иными словами, если коэффициенты  $\tilde{g}_{ij}(u^1, u^2)$  линейного элемента поверхности  $k$  раз дифференцируемы ( $k \geq 4$ ), гауссова кривизна, выраженная через  $\tilde{g}_{ij}$  и их производные, положительна и больше кривизны пространства, то пространственные координаты точки поверхности  $v^i(u^1, u^2)$  как функции координат  $u^1, u^2$  на поверхности являются  $k - 1$  раз дифференцируемыми. Если же функции  $\tilde{g}_{ij}$  аналитические, то функции  $v^i(u^1, u^2)$  также аналитические.

Требование, чтобы гауссова кривизна поверхности была не просто больше кривизны пространства, но и положительна, в случае пространства отрицательной кривизны (пространства Лобачевского) кажется неестественным. К сожалению, только при этом условии удастся получить априорные оценки для нормальных кривизн поверхности, к которым приходится обращаться в двух существенных пунктах доказательства теоремы.

Приведем описание основных этапов доказательства. Для определенности будем считать кривизну пространства отрицательной. Что касается метрики поверхности, то для простоты будем считать ее аналитической.

Пусть  $X_0$  — произвольная точка поверхности, в окрестности которой требуется установить аналитичность поверхности. Отрежем от поверхности плоскостью маленькую шапочку  $\omega$ , содержащую точку  $X_0$ . Край шапочки  $\gamma$  аппроксимируем внутренне аналитической кривой  $\tilde{\gamma}$  с положительной геодезической кривизной. Обозначим  $\tilde{\omega}$  область на поверхности, ограниченную кривой  $\tilde{\gamma}$ .

Доказательство теоремы сводится к доказательству следующих трех утверждений:

1. Существует аналитическая шапочка, изометричная  $\tilde{\omega}$ .
2. Существует аналитическая шапочка, изометричная  $\omega$ .
3. Шапочка, изометричная  $\omega$ , равна  $\omega$ .

Доказательство первого утверждения аналитически сводится к доказательству существования решения для уравнения изгиба, которое, как и в случае евклидова пространства, при соответствующем выборе системы координат в пространстве представляет собой уравнение Монжа — Ампера эллиптического типа. В качестве такой системы координат удобно взять полугеодезическую систему, приняв за координатные поверхности  $z = \text{const}$  поверхности, эвклидистантные плоскости основания шапочки. При этом, если на поверхности также ввести полугеодезические координаты  $u, v$ , то уравнение изгиба в случае пространства с кривизной  $K = -1$  принимает вид

$$(r - \text{th } z \cdot (1 - p^2)) (t - \text{th } z (c^2 - q^2) + cc_{up} - \frac{c_v}{c} q) - \\ - (s + \text{th } z \cdot pq - \frac{c_u}{c} q)^2 = (\tilde{k} + 1) (c^2 - c^2 p^2 - q^2),$$

где  $p, q, r, s, t$  — производные  $z$  по  $u$  и  $v$ ;  $c^2$  — коэффициент в линейном элементе поверхности  $ds^2 = du^2 + c^2 dv^2$ , а  $\tilde{k}$  — гауссова кривизна.

Для разрешимости краевой задачи этого уравнения, согласно общей теореме С. Н. Бернштейна, достаточно уметь априори установить оценки для предполагаемого решения и его производных первых двух порядков. Такие оценки действительно можно получить небольшой модификацией приемов, используемых в работе (2).

Доказательство второго утверждения в существенной части опирается на возможность указать оценки нормальной кривизны шапочки, существование которой утверждается в п. 1, в зависимости только от величин, определяемых внутренней метрикой шапочки и расстоянием точки от ее основания. Эти оценки получаются обычным рассмотрением вспомогательной функции  $\kappa z$  (2), где  $\kappa$  — нормальная кривизна, а  $z$  — расстояние точки от основания шапочки.

Что касается третьего утверждения, то его доказательство можно построить на соображениях, подобных тем, которые применялись в работе (3) для шапочек в евклидовом пространстве. Именно таким путем равенство изометричных шапочек в пространстве Лобачевского доказано И. Я. Данеличем (4).

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
28 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Александров. Внутренняя геометрия выпуклых поверхностей, 1948.  
<sup>2</sup> А. В. Погорелов, Изгибание выпуклых поверхностей, 1951. <sup>3</sup> А. В. Погорелов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 29 (1949). <sup>4</sup> И. Я. Данелич, ДАН, 115, № 2 (1957).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

## О ПРЕДСТАВЛЕНИИ ЛИНЕЙНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ В КЛАССЕ РАЗРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ

Как известно, всякий линейный функционал  $A[f]$ , определенный в классе  $C_0$  непрерывных функций, заданных в интервале  $(a, b)$ , представляется с помощью интеграла Стильтьеса

$$A[f] = \int_a^b f(x) d\alpha(x),$$

где  $\alpha(x)$  — функция с ограниченной вариацией (теорема Рисса). Известно также, что этот функционал может быть продолжен на класс  $Q_0$  кусочно-непрерывных функций. Однако это продолжение неоднозначно.

Цель настоящей статьи — дать представление для произвольного линейного функционала, определенного в  $Q_0$ .

§ 1. Рассмотрим линейный функционал  $A[f]$ , определяемый условиями

$$1) A[f_1 + f_2] = A[f_1] + A[f_2];$$

$$2) |A[f]| \leq M \sup |f|$$

в классе  $Q_0(f)$  кусочно-непрерывных функций, заданных в интервале  $(a, b)$ .

Рассмотрим кусочно-непрерывные функции

$$\eta_\xi(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } a < x < \xi; \\ 0 & \text{при } \xi \leq x < b; \end{cases}$$

$$\pi_\xi(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x = \xi; \\ 0 & \text{при } x \neq \xi \end{cases}$$

и обозначим

$$\alpha(\xi) = A[\eta_\xi(x)], \quad \sigma(\xi) = A[\pi_\xi(x)].$$

В частности,  $\alpha(b) = A[1]$ , так как  $\eta_b(x) = 1$ .

В дальнейшем будет показано, что функции  $\alpha(\xi)$  и  $\sigma(\xi)$ , которые мы назовем характеристическими, однозначно определяют линейный функционал на  $Q_0$ .

§ 2. Лемма 1. Существует не более счетного числа точек  $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \dots, \zeta_j, \dots$ , в которых  $\sigma(\xi) \neq 0$ , причем

$$\sum_{j=1}^{\infty} |\sigma(\zeta_j)| \leq M.$$

Будем называть линейный функционал  $A[f] = \int_a^b f(\zeta) d\sigma(\zeta)$ , где  $a < \zeta < b$ , простейшим точечным функционалом точки  $\zeta$ .

Линейный функционал, представимый в виде суммы простейших точеч-



ных функционалов:

$$A[f] = \sum_{j=1}^{\infty} \sigma_j f(\zeta_j) \quad \left( \sum_{j=1}^{\infty} |\sigma_j| \leq M \right),$$

будем называть **точечным функционалом**.

Линейный функционал  $\bar{A}[f]$  будем называть **регулярным**, если  $\bar{\alpha}(\xi) = \bar{A}[\pi_{\xi}(x)] \equiv 0$  при любом  $a < \xi < b$ .

§ 3. Покажем, что всякий линейный функционал  $A[f]$  может быть представлен в виде суммы регулярного и точечного линейных функционалов.

Рассмотрим точечный функционал  $A^*[f]$ , равный

$$A^*[f] = \sum_{j=1}^{\infty} \sigma(\zeta_j) f(\zeta_j),$$

где

$$\sigma(\zeta_j) = A[\pi_{\zeta_j}(x)], \quad \sum_{j=1}^{\infty} |\sigma(\zeta_j)| \leq M.$$

Линейный функционал

$$\bar{A}[f] = A[f] - A^*[f],$$

как нетрудно заметить, является регулярным и имеет норму  $\bar{M} \leq 2M$ . Отсюда и следует возможность представления

$$A[f] = \bar{A}[f] + A^*[f].$$

Характеристическая функция для  $A^*[f]$  равна

$$\alpha^*(\xi) = A^*[\eta_{\xi}(x)] = \sum_{\zeta_j < \xi} \sigma(\zeta_j),$$

а характеристическая функция для  $\bar{A}[f]$  дается формулой

$$\bar{\alpha}(\xi) = \bar{A}[\eta_{\xi}(x)] = \alpha(\xi) - \alpha^*(\xi).$$

§ 4. Лемма 2. Функция  $\bar{\alpha}(\xi)$  имеет ограниченную вариацию.

Всякая функция ограниченной вариации в каждой точке имеет правое и левое предельные значения:

$$\bar{\alpha}_n(\xi) = \bar{\alpha}(\xi + 0), \quad \bar{\alpha}_l(\xi) = \bar{\alpha}(\xi - 0).$$

Лемма 3. Существует не более счетного числа точек  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_l, \dots$ , в которых  $\bar{\alpha}_n(\xi_i) \neq \bar{\alpha}(\xi_i)$  или  $\bar{\alpha}(\xi_i) \neq \bar{\alpha}_l(\xi_i)$ .

Следует отметить, что  $\alpha(\xi)$  является также функцией с ограниченной вариацией.

§ 5. Рассмотрим функционал

$$\bar{\bar{A}}[f] = \bar{A}[f] - \sum_{\xi_i < \xi} f_n(\xi_i) [\bar{\alpha}_n(\xi_i) - \bar{\alpha}(\xi_i)] - \sum_{\xi_i \leq \xi} f_l(\xi_i) [\bar{\alpha}(\xi_i) - \bar{\alpha}_l(\xi_i)]$$

и его характеристическую функцию

$$\bar{\bar{\alpha}}(\xi) = \bar{\bar{A}}[\eta_{\xi}(x)] = \bar{\alpha}_n(\xi) - \sum_{\xi_i < \xi} [\bar{\alpha}_n(\xi_i) - \bar{\alpha}_l(\xi_i)]. \quad (1)$$

Эта формула имеет место как в том случае, когда  $\xi$  — точка разрыва функции  $\bar{\alpha}(\xi)$ , так и в случае, когда  $\xi$  есть точка непрерывности и  $\bar{\alpha}_n(\xi) = \bar{\alpha}(\xi)$ .

Лемма 4. Функция  $\bar{\alpha}(\xi)$  непрерывна при  $a < \xi < b$  и  $\bar{\sigma}(\xi) = \bar{A}[\pi_\xi(x)] = 0$ .

Отметим, что  $\bar{\alpha}(\xi)$  имеет ограниченную вариацию  $\bar{M} \leq 2\bar{M}$ .

Лемма 5. Если для некоторого регулярного функционала  $\bar{A}[f]$  характеристическая функция  $\bar{\alpha}(\xi)$  непрерывна, то в классе  $Q_0(f)$  имеет место представление

$$\bar{A}[f] = \int_a^b f(x) d\bar{\alpha}(x).$$

В самом деле, разобьем интервал  $(a, b)$  на части точками  $x = x_i$ , включая все точки разрыва функции  $f(x)$ , и возьмем ступенчатую функцию

$$f(x) = f_n(x_{i-1}), \quad x_{i-1} < x \leq x_i.$$

Разность  $f(x) - \bar{f}(x)$  можно представить в виде

$$f(x) - \bar{f}(x) = \varepsilon(x) + \sum_i [f(x_{i-1}) - f_n(x_{i-1})] \pi_{x_{i-1}}(x),$$

где  $\varepsilon(x)$  — кусочно-непрерывная функция, причем  $|\varepsilon(x)| < \varepsilon_0$  при достаточно густой сети. Отсюда следует, что

$$|\bar{A}[f(x)] - \bar{A}[\bar{f}(x)]| \leq \bar{M}\varepsilon_0 \quad (\bar{\sigma}(x_i) = 0)$$

или

$$|\bar{A}[f] - \sum_i f_n(x_{i-1}) [\bar{\alpha}(x_i) - \bar{\alpha}(x_{i-1})]| \leq M\varepsilon_0.$$

Переходя к пределу при  $\Delta x = x_i - x_{i-1} \rightarrow 0$ , получаем

$$\bar{A}[f] = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_i f_n(x_{i-1}) [\bar{\alpha}(x_i) - \bar{\alpha}(x_{i-1})] = \int_a^b f(x) d\bar{\alpha}(x).$$

Из построения  $\bar{\alpha}(x)$  видно, что эта функция является непрерывной частью функции  $\alpha(x)$ .

§ 6. Таким образом, имеет место

Теорема 1. Всякий линейный функционал  $A[f]$ , определенный в классе  $Q_0(f)$  кусочно-непрерывных функций  $f(x)$ , заданных на интервале  $(a, b)$ , может быть представлен в виде

$$A[f] = \int_a^b f(x) d\bar{\alpha}(x) + \sum_{i=1}^{\infty} \{f_n(\xi_i) [\bar{\alpha}_n(\xi_i) - \bar{\alpha}(\xi_i)] + f_n(\xi_i) [\bar{\alpha}(\xi_i) - \bar{\alpha}_n(\xi_i)]\} + \sum_{j=1}^{\infty} \sigma(\xi_j) f(\xi_j), \quad (2)$$

где  $\bar{\alpha}(\xi) = \alpha(\xi) - \sum_{\xi_j < \xi} \sigma(\xi_j)$ ;  $\alpha(\xi)$  и  $\sigma(\xi)$  — характеристические функции функционала  $A[f]$ ;  $\bar{\alpha}(\xi)$  — непрерывная часть функции  $\bar{\alpha}(\xi)$ , вычисляемая по формуле (1).

Отметим, что для непрерывной функции

$$\bar{A}[f] = \int_a^b f(x) d\bar{\alpha}(x) + \sum_{i=1}^{\infty} f(\xi_i) [\bar{\alpha}_n(\xi_i) - \bar{\alpha}_l(\xi_i)],$$

т. е. регулярный функционал  $\bar{A}[f]$  полностью определяется характеристической функцией  $\bar{\alpha}(\xi)$  в точках ее непрерывности.

### § 7. Линейный функционал

$$\Gamma[f] = \sum_{j=1}^{\infty} [\omega_j^{(0)} f(\xi_j) + \omega_j^{(1)} f_l(\xi_j) + \omega_j^{(2)} f_n(\xi_j)], \text{ где } \omega_j^{(0)} + \omega_j^{(1)} + \omega_j^{(2)} = 0,$$

будем называть нуль-функционалом.

В классе  $C_0(f)$  нуль-функционал всегда равен нулю. Если  $\Gamma = \Gamma_R$  — регулярный функционал, то  $\omega_j^{(0)} = 0$ ,  $\omega_j^{(1)} = -\omega_j^{(2)}$  и

$$\Gamma_R[f] = \sum_{j=1}^{\infty} \omega_j^{(2)} [f_n(\xi_j) - f_l(\xi_j)].$$

**Теорема 2.** Разность двух линейных функционалов, совпадающих на  $C_0(f)$ , является на  $Q_0(f)$  нуль-функционалом.

§ 8. Линейный функционал  $A[f]$  будем называть неотрицательным (положительным), если  $A[f] \geq 0$  при  $f \geq 0$  ( $A[f] > 0$  при  $f \geq \epsilon > 0$ ).

**Теорема 3.** Для неотрицательности (положительности) линейного функционала  $A[f]$  необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия:

1) характеристическая функция  $\bar{\alpha}(\cdot)$  регулярной части  $\bar{A}[f]$  функционала  $A[f]$  является неубывающей функцией;

2) характеристические коэффициенты  $\sigma(\xi_j)$  неотрицательны:  $\sigma(\xi_j) \geq 0$  (1), 2) и 3)  $\alpha(b) = A[1] > 0$ ).

§ 9. Назовем линейные регулярные функционалы  $A[f]$  и  $B[f]$ , определенные на  $Q_0(f)$ , взаимно симметричными, если выполнено условие

$$B[f(x)] = A[f(-x)]$$

для любой функции  $f(x) \in Q_0$ , заданной в интервале  $(a, b)$ .

**Теорема 4.** Условия

$$\alpha(b) = \beta(b), \quad b = -a, \quad \beta(\xi) + \alpha(-\xi) = \alpha(b) = \beta(b)$$

необходимы и достаточны для взаимной симметрии  $A[f]$  и  $B[f]$ .

§ 10. Для некоторых приложений требуется представление линейных функционалов на  $Q_m(f)$  ( $m > 0$ ), где  $Q_m$  — класс функций, кусочно-непрерывных в  $(a, b)$  вместе со своими производными до  $m$ -го порядка включительно. Поскольку характеристические функции  $\alpha(\xi) = A[\eta_{\xi}(x)]$  и  $\sigma(\xi) = A[\pi_{\xi}(x)]$  функционала  $A[f]$  определяются при помощи функций, входящих в класс  $Q_m$ , то для  $A[f]$ , определенного на  $Q_m(f)$ , имеет место представление (2).

Нетрудно убедиться в том, что линейный функционал  $A$ , заданный на  $Q_m$ , может быть однозначно продолжен и на более широкий класс функций, например на класс функций  $R_{\alpha(x)}^-(f)$ , удовлетворяющих следующим условиям: 1)  $f(x)$  — ограниченная, измеримая на  $(a, b)$  функция, 2)  $f(x)$  имеет правое и левое предельные значения  $f_l$  и  $f_n$  во всех точках разрыва функции  $\bar{\alpha}(x)$ .

Поступило  
20 VI 1958



Н. Н. КОЧИНА и Н. С. МЕЛЬНИКОВА

# О НЕУСТАНОВИВШЕМСЯ ДВИЖЕНИИ ГАЗА, ВЫТЕСНЯЕМОГО ПОРШНЕМ, С УЧЕТОМ ПРОТИВОДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 11 IV 1958)

Рассматривается задача о точечном взрыве в покоящейся среде с учетом вытеснения воздуха продуктами взрыва. Предполагается, что движение газовых масс моделируется расширением поршня по некоторому закону.

Задача о расширении поршня с постоянной скоростью была решена Л. И. Седовым <sup>(1, 2)</sup> и Д. Тейлором <sup>(3)</sup>. Задача о расширении поршня по степенному закону  $r_* = \frac{ct^{m+1}}{m+1}$  для трех значений  $m$  без учета противодействия была рассмотрена Н. Л. Крашенинниковой <sup>(4)</sup>, а в 1955 г. для широкого диапазона чисел  $m$  — авторами данной статьи.

Считаем, что начальное давление  $p_1$  отлично от нуля, а газовые массы движутся как поршень по закону

$$v_* = ct^m \left\{ 1 + \frac{(m-1)}{2(2m-1)} \left( \frac{\gamma p_1 \lambda_*}{\rho_1 c} \right)^2 At^{-2m} \right\}, \quad (1)$$

где  $c$  и  $m$  — постоянные;  $\rho_1$  — начальная плотность;  $\lambda_*$  — безразмерный радиус поршня ( $\lambda_* = r_*/r_2$ );  $A$  — безразмерная константа, определяемая из расчета. Рассматриваемая задача не будет автомодельной, так как среди определяющих параметров  $r, t, p_1, \rho_1$  и  $c$  три имеют независимые размерности.

Введем систему безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} f &= v/v_2; \quad R = \rho/\rho_2; \quad P = p/p_2; \quad \lambda = r/r_2; \\ q &= \frac{\gamma p_1}{\rho_1} \frac{1}{(dr_2/dt)^2}; \quad s = \ln \left[ \left( \frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{\frac{m+1}{2m}} \frac{1}{c} \frac{1}{r_2} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Индекс 2 относится к величинам за фронтом ударной волны.

Решение задачи о поршне, движущемся с некоторой скоростью, сводится к нахождению функций  $f(\lambda, q)$ ,  $R(\lambda, q)$  и  $P(\lambda, q)$  в некоторой области плоскости  $\lambda, q$  (причем  $0 \leq q \leq 1$ ). Эти функции удовлетворяют дифференциальным уравнениям одномерного неуставившегося движения газа (см. <sup>(2)</sup>, стр. 257), а также краевым и начальным условиям:

$$\begin{aligned} f(1, q) &= R(1, q) = P(1, q) = 1; \quad f(\lambda, 0) = f_0(\lambda); \\ R(\lambda, 0) &= R_0(\lambda); \quad P(\lambda, 0) = P_0(\lambda), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $f_0(\lambda)$ ,  $R_0(\lambda)$  и  $P_0(\lambda)$  — соответствующие функции для автомодельного движения, найденные и изученные при рассмотрении задачи о поршне без учета противодействия.

В точках поршня функция  $f(\lambda, q)$  равна отношению скорости поршня  $v^*$  к скорости частиц за ударной волной  $v_2$ .

Положим

$$\begin{aligned} f(\lambda, q) &= f_0(\lambda) + f_1(\lambda)q + \dots; \quad R(\lambda, q) = R_0(\lambda) + R_1(\lambda)q + \dots; \\ P(\lambda, q) &= P_0(\lambda) + P_1(\lambda)q + \dots; \quad s = \frac{1}{v_1}(\ln A_0 q + Aq) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

$$\left( v_1 = -\frac{2m}{m+1}; \quad A_0 = (m+1)^{\frac{2m}{m+1}} \left/ \gamma \lambda^{\frac{2}{m+1}} \right. \right),$$

где  $A$  и  $\lambda_*$  — константы, входящие в уравнение (1).

Рассматривая линеаризованную задачу, т. е. пренебрегая в уравнениях и граничных условиях членами порядка  $q^2$  и выше, получим для функций  $f_1(\lambda)$ ,  $R_1(\lambda)$ ,  $P_1(\lambda)$  и постоянной  $A$  следующую систему линейных дифференциальных уравнений  $\left( a_1(\lambda) = \frac{2}{\gamma+1} f_0(\lambda) - \lambda \right)$ :

$$\begin{aligned} a_1 R_0 f'_1 + \frac{\gamma-1}{\gamma+1} P'_1 + \left( \frac{2f'_0}{\gamma+1} + \frac{v_1}{2} \right) R_0 f_1 + \left( a_1 f'_0 - \frac{v_1 f_0}{2} \right) R_1 + \\ + \frac{(\gamma^2 + 4\gamma - 1)}{2\gamma(\gamma+1)} P'_0 - \left[ v_1 \left( 1 + \frac{A}{2} \right) + \frac{2f'_0}{\gamma+1} \right] f_0 R_0 = 0; \\ \frac{2}{\gamma+1} R_0 f'_1 + a_1 R'_1 + \frac{2}{\gamma+1} \left( \frac{\gamma-1}{\lambda} R_0 + R'_0 \right) f_1 + \\ + \left[ \frac{2}{\gamma+1} \left( \frac{\gamma-1}{\lambda} f_0 + f'_0 \right) + v_1 \right] R_1 - \lambda R'_0 - \frac{2v_1}{\gamma-1} R_0 = 0; \\ a_1 (R_0 P'_1 - \gamma P_0 R'_1) + \frac{2}{\gamma+1} (R_0 P'_0 - \gamma P_0 R'_0) f_1 - \gamma a_1 R'_0 P_1 + \\ + [a_1 P'_0 - v_1 (\gamma+1) P_0] R_1 - \frac{2f_0}{\gamma+1} (R_0 P'_0 - \gamma P_0 R'_0) + \\ + v_1 \left[ \frac{4\gamma^2 - (\gamma-1)^2}{2\gamma(\gamma-1)} + A \right] P_0 R_0 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

(штрихи обозначают производные по  $\lambda$ ).

Краевые условия на ударной волне с учетом соотношений (4) и условий на ударной волне для автомодельных функций  $f_0(1) = R_0(1) = P_0(1) = 1$  дают

$$f_1(1) = R_1(1) = P_1(1) = 0. \quad (6)$$

Считая, что скорость поршня определяется формулой (1), в силу соотношений (2) — (4) найдем условие на поршне

$$f_1(\lambda_*) = f_0(\lambda_*). \quad (7)$$

Через  $\lambda_*$  обозначена безразмерная координата поршня; в линеаризованной задаче  $\lambda_*$  равна безразмерной координате поршня, полученной при решении автомодельной задачи о поршне (5, 6). Задача сводится к решению системы дифференциальных уравнений (5) в интервале  $\lambda_* < \lambda < 1$  с граничными условиями (6) и (7). Условию (7) на поршне можно удовлетворить выбором постоянной  $A$ , от которой зависит решение. Так как постоянная  $A$  входит только в свободные члены уравнений, и притом линейно, решение системы (5) можно искать в виде

$$f_1 = f_{11} + A f_{12}; \quad R_1 = R_{11} + A R_{12}; \quad P_1 = P_{11} + A P_{12}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (5), получим для функций  $f_{1i}$ ,  $R_{1i}$ ,  $P_{1i}$  ( $i = 1, 2$ ) две системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} a_1 R_0 f'_{1i} + \frac{\gamma-1}{\gamma+1} P'_{1i} + \left( \frac{2f'_0}{\gamma+1} + \frac{v_1}{2} \right) R_0 f_{1i} + \left( a_1 f'_0 + \frac{v_1 f_0}{2} \right) R_{1i} + b_{1i} = 0; \\ \frac{2R_0}{\gamma+1} f'_{1i} + a_1 R'_{1i} + \frac{2}{\gamma+1} \left( \frac{\gamma-1}{\lambda} R_0 + R'_0 \right) f_{1i} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[ \frac{2}{\gamma+1} \left( \frac{\nu-1}{\lambda} f_0 + f'_0 \right) + \nu_1 \right] R_{1i} + b_{2i} = 0; \\
& a_1 (R_0 P'_{1i} - \gamma P_0 R'_{1i}) + \frac{2}{\gamma+1} (R_0 P'_0 - \gamma P_0 R'_0) f_{1i} - \\
& - \gamma a_1 R'_0 P_{1i} + [a_1 P'_0 - \nu_1 (\gamma+1) P_0] R_{1i} + b_{3i} = 0; \\
& b_{11} = \frac{\gamma^2 + 4\gamma - 1}{2\gamma(\gamma+1)} P'_0 - \left( \nu_1 + \frac{2f'_0}{\gamma+1} \right) f_0 R_0; \quad b_{21} = -\lambda R'_0 - \frac{2\nu_1}{\gamma-1} R_0; \\
& b_{31} = \frac{4\gamma^2 - (\gamma-1)^2}{2\gamma(\gamma-1)} \nu_1 P_0 R_0 - \frac{2f_0}{\gamma+1} (R_0 P'_0 - \gamma P_0 R'_0); \\
& b_{12} = \frac{\nu_1}{2} f_0 R_0; \quad b_{22} = 0; \quad b_{32} = \nu_1 P_0 R_0.
\end{aligned} \tag{9}$$

Из граничных условий (6), учитывая, что  $A \neq 0$ , получим граничные условия для функций  $f_{1i}$ ,  $R_{1i}$ ,  $P_{1i}$ :

$$f_{1i}(1) = R_{1i}(1) = P_{1i}(1) = 0. \tag{10}$$

Отметим, что линеаризированные уравнения движения (5) имеют интеграл, аналогичный найденному А. Сакураи (7) и В. П. Коробейниковым (8) в задаче о сильном взрыве:

$$\begin{aligned}
& \frac{2\nu_1}{(\gamma+1)(\nu+\nu_1)} \frac{f_1}{a_1} + \left( \frac{\nu_1}{\nu+\nu_1} - \gamma \right) \frac{R_1}{R_0} + \frac{P_1}{P_0} = \\
& = \frac{R'_0}{P_0} \int_1^\lambda \frac{P_0}{a_1 R_0^\gamma} \left\{ \left( \frac{\nu_1}{\nu+\nu_1} - \gamma \right) \left( \lambda \frac{R'_0}{R_0} + \frac{2\nu_1}{\gamma-1} \right) + \nu_1 \left( \frac{3\gamma-1}{2\gamma} - A \right) + \lambda \frac{P'_0}{P_0} \right\} d\lambda.
\end{aligned}$$

Решение систем линейных дифференциальных уравнений первого порядка (9) с граничными условиями (10) получено нами для случаев  $m = -0,4$  и  $m = -0,5$  ( $\nu = 3$ ,  $\gamma = 1,4$ ) численным интегрированием. Вблизи поршня ( $\lambda = \lambda_*$ ) для расчета приходится пользоваться асимптотическими формулами. Введем обозначения:

$$\begin{aligned}
u &= 1 - \frac{\lambda_*}{\lambda}; \quad a = \frac{\gamma}{2m + \nu\gamma(m+1)}; \quad b = \frac{2m}{2m + \nu\gamma(m+1)}; \\
r &= \frac{2}{\gamma} [\gamma(b\gamma - 1) - 1]; \quad k_1 = -\frac{2(\gamma+1)}{\gamma}; \quad k_2 = \frac{2m(m+1)}{\gamma D \lambda_*}; \\
k_3 &= \frac{\nu(\gamma+1)^2(m+1)\lambda_*}{4\gamma(\gamma-1)aD}; \quad k_{41} = \frac{(\gamma+1)[4\gamma + \nu(3\gamma-1)]\lambda_*}{4\gamma^2}; \\
k_{42} &= -\frac{\nu(\gamma+1)\lambda_*}{2\gamma}; \quad m_1 = -\frac{4(\gamma+1)\alpha\lambda_*D}{m+1}; \quad m_2 = 2b\gamma; \\
m_3 &= \frac{\nu(\gamma+1)^2\lambda_*^2}{4(\gamma-1)}; \quad m_{41} = -\frac{(\gamma+1)(\gamma^2 + 4\gamma - 1)\lambda_*^2 D}{2\gamma(\gamma-1)(m+1)^2}; \\
m_{42} &= -\frac{\nu(\gamma+1)aD\lambda_*}{m+1}; \quad n_1 = -\frac{2(\gamma-1)(m+1)a^{b+1}bC}{(\gamma+1)^2\lambda_*}; \\
n_2 &= \frac{2(\gamma-1)(m+1)a^b bC}{(\gamma+1)^2\lambda_*^2 D}; \quad n_3 = [\nu(m+1) - 2m]a - 1; \\
n_{41} &= \frac{(\gamma-1)(m+1)a^{b+1}bC}{\gamma+1}; \quad n_{42} = 0;
\end{aligned} \tag{11}$$

$C$  и  $D$  — некоторые константы, известные из расчета автомодельной задачи.

Из уравнений (9) получим асимптотические формулы для функций  $f_{1i}(u)$ ,  $R_{1i}(u)$  и  $P_{1i}(u)$ :

$$f_{1i}(u) = C_{1i} + C_{2i} + (k_{4i} + C_{2i}r)u +$$



$$\begin{aligned}
& + \frac{[n_1(C_{1i} + C_{2i}) + n_{4i}]}{(\gamma b - 1)} \left\{ -\frac{k_3 m_2}{b} + \frac{k_2 - k_3 m_2}{1 - b} \right\} u^{1-b}; \\
R_{1i}(u) &= C_{3i} u^{-(\gamma+1)b} + \frac{[n_1(C_{1i} + C_{2i}) + n_{4i}]}{(\gamma b - 1)} u^{-b-1} + \\
& + \frac{1}{\gamma b} \left[ \frac{n_3}{k_3} (-k_1 C_{1i} + m_3 C_{2i}) + n_1 (k_{4i} + C_{2i} r) \right] u^{-b} + \\
& + \frac{[n_1(C_{1i} + C_{2i}) + n_{4i}]}{(\gamma b - 1) b (\gamma - 1)} \left[ -\frac{m_2 (k_3 n_1 + n_3)}{b} + \frac{n_1 (k_2 - k_3 m_2)}{1 - b} \right] u^{-2b}; \\
P_{1i}(u) &= \frac{-k_1 C_{1i} + m_3 C_{2i}}{k_3} + \left( m_{4i} + \frac{m_3}{k_3} C_{2i} r \right) u - \frac{m_2 [n_1(C_{1i} + C_{2i}) + n_{4i}]}{b(\gamma b - 1)} u^{-b};
\end{aligned} \tag{12}$$

$C_{1i}$ ,  $C_{2i}$  и  $C_{3i}$  — постоянные, входящие в асимптотические формулы (12).

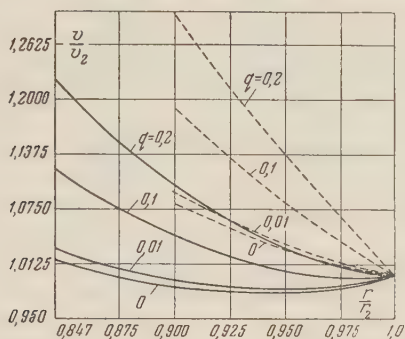


Рис. 1

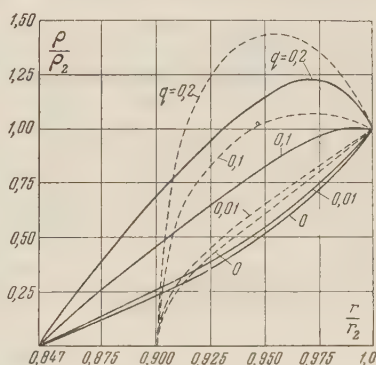


Рис. 2

После того как функции  $f_{1i}(\lambda)$ ,  $R_{1i}(\lambda)$  и  $P_{1i}(\lambda)$  найдены, из уравнения (7) и первого из уравнений (8) определяется постоянная  $A$ :

$$A = [f_0(\lambda_*) - f_{11}(\lambda_*)]/f_{12}(\lambda_*). \tag{13}$$

На рис. 1 — 3 представлено распределение скорости, плотности и давления в воздухе за ударной волной. Сплошные кривые отвечают значению  $m = -0.5$ , пунктирные значению  $m = -0.4$ . Кривые, соответствующие  $q = 0$ , относятся к автомодельной задаче.

Отметим, что авторами решена аналогичная задача для случая  $v_x = ct^m$ , а также задача о неустойчивых движениях воды, вызванных расширением поршня с постоянной скоростью.

В заключение выражаем благодарность Л. И. Седову за ряд ценных указаний.

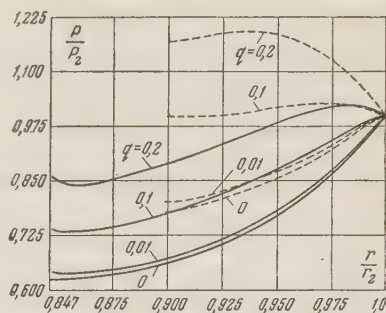


Рис. 3

Поступило  
24 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. И. Седов, Прикл. матем. и мех., 9, в. 4 (1945). <sup>2</sup> Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957. <sup>3</sup> G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc., A, 186, № 100 (1946). <sup>4</sup> Н. Л. Крашенинникова, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1955). <sup>5</sup> Н. С. Бурнова-Мельникова, Исследование задачи о точечном взрыве, Диссертация, М., 1953. <sup>6</sup> В. П. Коробейников, Н. С. Мельникова, ДАН, 116, № 2 (1957). <sup>7</sup> A. Sakurai, J. Phys. Soc. Japan., 8, № 5 (1953). <sup>8</sup> В. П. Коробейников, ДАН, 104, № 4 (1955).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

И. И. ВОРОВИЧ

ПОГРЕШНОСТЬ ПРЯМЫХ МЕТОДОВ В НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ  
ОБОЛОЧЕК

(Представлено академиком В. И. Смирновым 12 V 1958)

В (1) приведена теорема существования решений для системы

$$B \left\{ \frac{1}{AB} [(Bu)_\alpha + (Av)_\beta] \right\}_\alpha + \frac{1-\nu}{2} A \left\{ \frac{1}{AB} [(Au)_\beta - (Bv)_\alpha] \right\}_\beta + \\ + \frac{1-\nu}{R_1 R_2} ABu = f_1 \{\omega\}; \quad (1)$$

$$A \left\{ \frac{1}{AB} [(Av)_\beta + (Bu)_\alpha] \right\}_\beta + \frac{1-\nu}{2} B \left\{ \frac{1}{AB} [(Bv)_\alpha - (Au)_\beta] \right\}_\alpha + \\ + \frac{1-\nu}{R_1 R_2} ABv = f_2 \{\omega\}; \quad (2)$$

$$\nabla^4 \omega = f_3 \{u, v, \omega\}; \quad (3)$$

$$u|_{\Gamma_\Omega} = v|_{\Gamma_\Omega} = 0; \quad (4)$$

$$\omega \Big|_{\Gamma_\Omega} = \frac{d\omega}{dn} \Big|_{\Gamma_\Omega} = 0, \quad (5)$$

описывающей при некоторых условиях большие деформации оболочки. В (1) — (5)  $u, v, \omega$  — перемещения точек срединной поверхности оболочки;  $A, B$  — коэффициенты первой формы срединной поверхности.

Для приближенного решения краевой задачи (1) — (5) прямые методы применяются либо в форме П. Ф. Папковича, либо в форме Х. М. Муштари.

Рассмотрим вначале метод П. Ф. Папковича. Пусть  $u, v$  выражены из (1) — (2) через  $\omega$ , вследствие чего (3) становится уравнением относительно  $\omega$ . Уравнение (3) можно заменить уравнением  $\omega - G\omega = 0$ , где  $G$  — некоторый вполне непрерывный оператор, действующий в пространстве  $H_{1\Omega}$  функций  $\omega$ , удовлетворяющих условиям (5), и норма в котором определяется энергией изгиба оболочек. Будем искать приближенное решение задачи  $\omega_n$  в виде

$$\omega_n^3 = \sum_{k=1}^n a_{nk} \chi_k(P); \quad a_{nk} = \int_{\Omega} f_3 \{\omega_n\} \chi_k(P) AB \, d\alpha \, d\beta, \quad (6)$$

где  $\chi_k(P)$  — ортонормированный базис в  $H_{1\Omega}$ .

Имеют место следующие факты, обосновывающие применение метода П. Ф. Папковича в данной задаче:

Теорема 1. Пусть:

1) Срединная поверхность оболочки  $\Sigma$  дается уравнением  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\alpha, \beta)$ , где  $\alpha, \beta$  изменяются в ограниченной плоской области  $\Omega$ .

2)  $\mathbf{r}$  имеет в  $\bar{\Omega}$  непрерывные вторые производные.

3) Граница  $\Omega$   $\Gamma_\Omega$  может быть разбита на конечное число дуг, на каждой из которых касательная меняется непрерывно.

4) Внешние силы  $X, Y, Z \in L_p$ ,  $p > 1$ .

В этом случае:

1) Система уравнений (6) совпадает с системой  $\frac{\partial J(w_n)}{\partial a_{nk}} = 0$ , где  $J$  — функционал полной энергии системы оболочка — внешние силы.

2) Система (6) имеет действительные решения при каждом  $n \geq 1$ .

3) Все множество приближений  $\{w_n\}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , сильно компактно в  $H_{1\Omega}$ .

4) Всякая слабо сходящаяся в  $H_{1\Omega}$  последовательность из  $\{w_n\}$  сходится сильно и всякий сильный предел последовательностей из  $\{w_n\}$  есть решение уравнения  $w - Gw = 0$ .

5) Пусть  $w^0$  — строгий относительный минимум (максимум)\* функционала  $J$  или решение уравнения  $w - Jw = 0$ , имеющее ненулевой индекс<sup>(3)</sup>. В этом случае  $w^0$  есть предельная в  $H_{1\Omega}$  точка множества приближений  $\{w_n\}$ .

В некоторых случаях оказывается возможным оценить быстроту сходимости последовательностей из  $\{w_n\}$ . Эти оценки опираются на определенные данные о степени гладкости решений нашей задачи, которые дает следующая теорема.

Теорема 2 \*\*. Пусть выполнены условия 1), 4) теоремы 1. В этом случае всякое решение уравнения  $w - Gw = 0$  обладает следующими свойствами:

1) Если  $\Sigma \in H(4, m, 0)$ ;  $\Gamma_\Omega \in L_4(B_1, 0)$ , то

$$u, v \in \begin{cases} H\left(1, B_2, \frac{p-2}{p}\right), & p > 2; \\ W_{\frac{2p}{2-p}}^{(1)}, & p \leq 2; \end{cases} \quad w \in \begin{cases} H\left(3, B_3, \frac{p-2}{p}\right), & p > 2; \\ W_{\frac{2p}{2-p}}^{(3)}, & p \leq 2. \end{cases} \quad (7)$$

2) Если  $\Sigma \in H(k+4, m, 0)$ ;  $\Gamma_\Omega \in L_{4+k}(B_4, \lambda)$ ;  $X, Y, Z \in H(k, B_5, \lambda)$ , то

$$u, v \in \begin{cases} H(2+k, B_6, \lambda), & \lambda < 1; \\ H(2+k, B_6, 1-\varepsilon), & \lambda = 1; \end{cases} \quad w \in \begin{cases} H(4+k, B_7, \lambda) & \lambda < 1; \\ H(4+k, B_7, 1-\varepsilon), & \lambda = 1. \end{cases} \quad (8)$$

В (7), (8)  $\varepsilon > 0$  — сколь угодно малое число;  $B_i$ ,  $i = 1, \dots, 7$ , — некоторые постоянные.

Предположим теперь, что  $\chi_k$  определяются соотношением

$$\chi_k(\alpha, \beta) = \varphi^2(\alpha, \beta) \Pi_k(\alpha, \beta), \quad (9)$$

где  $\varphi(\alpha, \beta) = 0$  — уравнение  $\Gamma_\Omega$ , а  $\Pi_k(\alpha, \beta)$  — полином относительно  $\alpha, \beta$ . В этом случае, на основе теоремы 2 и некоторых результатов из<sup>(3, 5)</sup>, может быть сформулирована:

Теорема 3. Пусть выполнены условия 1), 4) теоремы 1. Пусть, далее,  $\Sigma \in H(4+k, m, 0)$ ;  $\Gamma_\Omega \in L_{4+k}(B_1, \lambda)$ ;  $X, Y, Z \in H(k, B_2, \lambda)$ ;  $\varphi \in H(k+4, B_3, 1)$ ;  $\text{grad } \varphi|_{\Gamma_\Omega} \neq 0$ ;  $k \geq 0$ .

\* Критическую точку  $w^0$  функционала  $J$  будем называть строгим относительным минимумом (максимумом), если можно указать в  $H_{1\Omega}$  такой замкнутый шар с центром в  $w^0$ , в котором бы имело место строгое неравенство  $J(w) > J(w^0)$  ( $J(w) < J(w^0)$ ).

\*\* Классы функций  $H(k, m, \lambda)$  и классы поверхностей  $L_k(m, \lambda)$  введены в<sup>(4)</sup>.



Если  $\omega_n$  определяются посредством (6),  $\chi_k$  посредством (9), а  $\omega^0$  — неособое решение <sup>(6)</sup>, то из  $\{\omega_n\}$  можно выбрать последовательность приближений такую, что

$$\|\omega^0 - \omega_n\|_{H_{1\Omega}} \leq \begin{cases} \frac{m}{n^{\frac{2+k+\lambda}{2}}}, & \lambda < 1; \\ \frac{m}{n^{\frac{3+k-\varepsilon}{2}}}, & \lambda = 1 \text{ и } \varepsilon > 0 \text{ сколь угодно мало.} \end{cases} \quad (10)$$

Рассмотрим теперь метод Х. М. Муштари. Для этого введем пространство  $H_{2\Omega}$  вектор-функций  $\vec{\omega}^*(u, v)$ , удовлетворяющих граничным условиям (4), норма в котором определяется потенциальной энергией растяжения оболочки <sup>(1, 2)</sup>. Кроме того, введем пространство  $H_{3\Omega}$  вектор-функций  $\vec{\omega}(u, v, w)$  таких, что  $\vec{\omega}^*(u, v) \in H_{2\Omega}$ ,  $w \in H_{1\Omega}$ , положив  $\|\vec{\omega}\|_{H_{3\Omega}}^2 = \|\vec{\omega}^*\|_{H_{2\Omega}}^2 + \|w\|_{H_{1\Omega}}^2$ . Можно показать, что система (1) — (5) сводится к операторному уравнению  $\vec{\omega} = C\vec{\omega}$ , где  $C$  — вполне непрерывный оператор в  $H_{3\Omega}$ .

Будем искать приближенное решение нашей задачи в виде

$$\omega_n = \sum_{k=1}^n a_{nk} \chi_k(P); \quad \vec{\omega}_n(u_n, v_n) = \sum_{k=1}^n c_{nk} \vec{b}_k(\varphi_k, \psi_k), \quad (11)$$

где  $\chi_k, \varphi_k, \psi_k$  образуют ортонормированный базис в  $H_{3\Omega}$ . Постоянные  $a_{nk}, c_{nk}$  найдем из системы

$$\frac{\partial J}{\partial a_{nk}} = 0; \quad \frac{\partial J}{\partial c_{nk}} = 0; \quad k = 1, \dots, n. \quad (12)$$

Имеют место следующие факты, обосновывающие применение метода Х. М. Муштари.

Теорема 4. Пусть выполнены условия 1) — 4) теоремы 1. В этом случае:

1) Система (12) имеет действительные решения при каждом  $n \geq 1$ .  
2) Все множество  $\{\vec{\omega}_n(u_n, v_n, w_n)\}$  приближений сильно компактно в  $H_{3\Omega}$ .

3) Всякая слабо сходящаяся в  $H_{3\Omega}$  последовательность из  $\{\vec{\omega}_n(u_n, v_n, w_n)\}$  сходится сильно и всякий предел элементов из  $\{\vec{\omega}_n(u_n, v_n, w_n)\}$  дает решение уравнения  $\vec{\omega} = C\vec{\omega}$ .

4) Пусть  $\vec{\omega}^0(u^0, v^0, w^0)$  есть строгий относительный минимум (максимум) функционала  $J$  в  $H_{3\Omega}$  или решение уравнения  $\vec{\omega} - C\vec{\omega} = 0$  с ненулевым индексом <sup>(3)</sup>. В этом случае  $\vec{\omega}^0$  есть предельная в  $H_{3\Omega}$  точка множества  $\{\vec{\omega}_n(u_n, v_n, w_n)\}$ .

Предположим, далее, что  $\varphi_k, \psi_k, \chi_k$  взяты в виде  $\varphi_k = \varphi \Pi_{1k}$ ,  $\psi_k = \varphi \Pi_{2k}$ ;  $\chi_k = \varphi^2 \Pi_{3k}$ , где  $\Pi_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , — полиномы. В этом случае оказывается справедливой:

Теорема 5. Пусть имеют место условия теоремы 3, а  $\vec{\omega}^0(u^0, v^0, w^0)$  — неособое решение <sup>(6)</sup>. В этом случае из  $\{\vec{\omega}_n(u_n, v_n, w_n)\}$  можно выбрать последовательность такую, что

$$\|\vec{\omega}^0 - \vec{\omega}_n\|_{H_{3\Omega}} \leq \begin{cases} \frac{m}{n^{\frac{k+2+\lambda}{6}}}, & \lambda < 1; \\ \frac{m}{n^{\frac{k+3-\varepsilon}{6}}}, & \lambda = 1 \text{ и } \varepsilon > 0 \text{ сколь угодно мало.} \end{cases} \quad (13)$$

Аналогичные результаты можно сформулировать и тогда, когда прямые методы применяются к системе уравнений с функцией напряжений. При этом получают обоснование видоизменения метода, предложенные П. Ф. Папковичем и В. З. Власовым.

Ростовский-на-Дону государственный  
университет

Поступило  
28 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. В о р о в и ч, ДАН, 117, № 2 (1957). <sup>2</sup> С. Г. М и х л и н, Вариационные методы в математической физике, 1957. <sup>3</sup> М. А. К р а с н о с е л ь с к и й, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. <sup>4</sup> Н. М. Г ю н т е р, Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, 1953. <sup>5</sup> И. Ю. Х а р р и к, ДАН, 80, № 1 (1951). <sup>6</sup> И. И. В о р о в и ч, ДАН, 105, № 1 (1955).





Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, М. Н. БРИЛЬ и И. Б. СТАРЫЙ

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ $K$ -СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА В ТИТАНАТАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 19 V 1958)

В работе <sup>(1)</sup> исследовалась тонкая структура рентгеновских  $K$ -спектров испускания титана в ряде титанатов Mg, Ca, Ba, Sr, Fe, Zn. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения  $K$ -спектров поглощения титана в тех же соединениях.

Спектры получались с помощью фокусирующего рентгеновского тубус-спектрографа <sup>(2)</sup> с кристаллом кварца, изогнутым по радиусу 2,5 м, в тех же условиях, в которых ранее <sup>(3)</sup> были изучены спектры поглощения титана в его окислах. Для наилучшего выявления деталей тонкой структуры различных участков края поглощения работа проводилась с поглотителями различной толщины от 3 до 14 мг/см<sup>2</sup>. На спектрах, полученных при использовании тонких поглотителей, лучше и без искажений проявляется коротковолновая структура края, зато ослабляется интенсивность и нечетко выявляется структура длинноволновой группы линий поглощения; на спектрах от толстых поглотителей — наоборот. В известном смысле оптимальной для изучавшихся нами веществ является плотность поглотителей около 5 мг/см<sup>2</sup>. В этом можно убедиться при рассмотрении серии кривых поглощения; приведенных для примера на рис. 1. Спектры поглощения титана в исследованной группе титанатов и рутиле (TiO<sub>2</sub>), полученные для каждого из соединений при плотностях поглотителя 4—5 мг/см<sup>2</sup>, сопоставлены на рис. 2—4.

Рассмотрение полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие заключения:

1. Рентгеновские спектры поглощения титана в титанатах характеризуются четкой и богатой флуктуациями тонкой структурой, вид которой изменяется в зависимости от типа кристаллической структуры, особенностей химической связи в соединении и состояния поляризации атомов титана и кислорода в нем. Наиболее простой вид имеет край поглощения титана в ZnTiO<sub>3</sub>. Длинноволновая полоса поглощения, возникающая за счет переходов  $1s$ -электронов поглощающего атома на свободные уровни в пределах  $3d$ -полосы энергии в этом соединении представляет собой син-

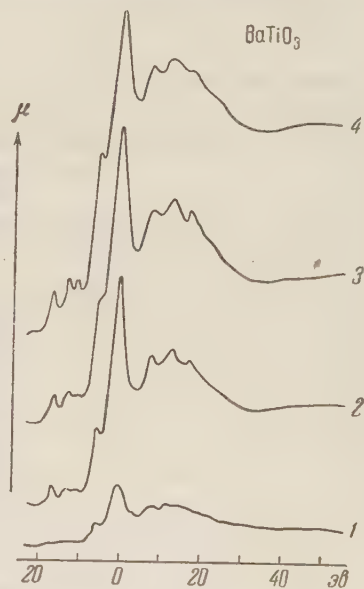


Рис. 1. Рентгеновские  $K$ -спектры поглощения титана в титанате бария при различной толщине поглотителя: 1 — 3 мг/см<sup>2</sup>; 2 — 5 мг/см<sup>2</sup>; 3 — 8 мг/см<sup>2</sup>; 4 — 14 мг/см<sup>2</sup>

гулет. Расстояние между двумя первыми максимумами тонкой структуры в пределах основного края поглощения титана в  $\text{ZnTiO}_3$  равно 13 эв.

2. В рентгеновских спектрах поглощения титана в соединениях, имеющих кристаллическую структуру типа ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ), форма длинноволновой полосы поглощения и энергетическое положение ее максимума остаются такими же, как и в спектрах  $\text{ZnTiO}_3$ . Однако тонкая структура коротковолновой области края поглощения имеет более сложное строение.

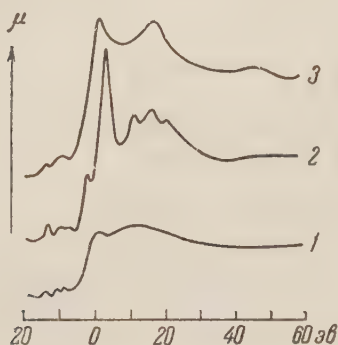


Рис. 2. Рентгеновские К-спектры поглощения титана в ряде титанатов со структурой типа перовскита. 1 —  $\text{SrTiO}_3$ ; 2 —  $\text{BaTiO}_3$ ; 3 —  $\text{CaTiO}_3$

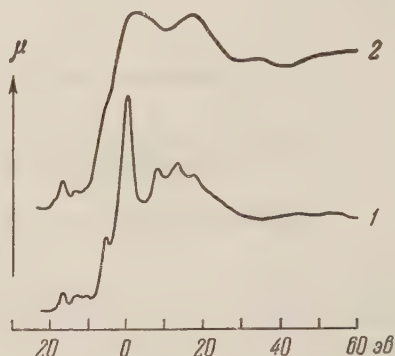


Рис. 3. Рентгеновские К-спектры поглощения титана в метатитанате (1) и тетратитанате (2) бария

Положение отдельных флуктуаций коэффициента поглощения в спектрах титана в ильмените и титанате магния не зависит от природы катиона и в пределах точности измерения одинаково для обоих соединений. Расстояние между двумя первыми максимумами тонкой структуры в этой области спектра практически совпадает с тем, которое наблюдается в спектре Ti в  $\text{ZnTiO}_3$ .

3. В спектрах поглощения титана в рутиле и соединениях со структурой типа перовскита наблюдается дублетное расщепление длинноволновой полосы поглощения. При этом энергия, отвечающая максимуму наиболее длинноволновой линии поглощения, совпадает с энергией максимума нерасщепленной полосы в спектрах титана во всех других изученных в настоящей работе соединениях этого элемента.

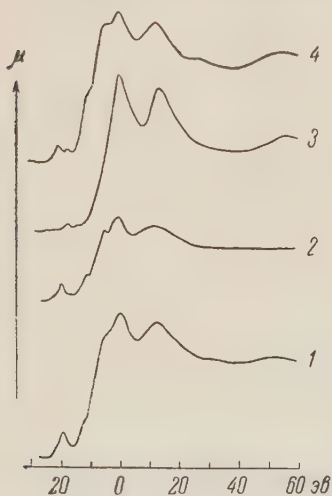


Рис. 4. Рентгеновские К-спектры поглощения титана в соединениях  $\text{FeTiO}_3$  (1);  $\text{MgTiO}_3$  (2);  $\text{ZnTiO}_3$  (3) и рутиле (4)

Структура основного края поглощения титана в соединениях типа перовскита мало изменяется в зависимости от природы и размера катиона и сильно зависит от условий поляризации атомов в исследуемом соединении. Так, наиболее резкое изменение коротковолновой структуры края наблюдается при переходе от тетратитаната к монотитанату бария (рис. 3). Особые условия поляризации, в которых оказываются атомы титана в послед-

нем соединении, объясняющие, как известно, его феноменальные сегнетоэлектрические свойства, по-видимому, являются также причиной расщепления 4p- и 5p-полос энергии в этом соединении на несколько уровней. Так, вместо двух широких максимумов в спектре поглощения титана в  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  в спектре этого элемента в  $\text{BaTiO}_3$  появляются две многоли-

нейчатые группы линий поглощения с приблизительно постоянным расстоянием между компонентами в пределах каждого из мультиплетов. Для максимумов, наблюдающихся на длинноволновой стороне края и соответствующих, по-видимому, расщеплению  $4p$ -полосы энергии, это расстояние равно  $\sim 4,3$  эв. Для линий, образующихся в результате перехода  $1s$ -электронов в  $5p$ -полосу оно несколько больше ( $\sim 5$  эв)\*.

Положение центров тяжести сложных по строению полос поглощения титана в  $\text{BaTiO}_3$  приблизительно соответствует положению максимумов поглощения в спектре титана в тетратитанате бария. Расстояние между этими максимумами в спектрах переходного металла во всех соединениях рассматриваемой группы  $\sim 14$ — $15$  эв.

4. Изложенная интерпретация тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения титана в титанате бария существенно отличается от предложенной М. А. Блохиным<sup>(4)</sup>, считавшим, что появление дополнительного максимума на длинноволновой стороне края поглощения титана в  $\text{BaTiO}_3$  объясняется присутствием в решетке этого соединения трехвалентных ионов титана (помимо четырехвалентных). Необоснованность такого предположения становится очевидной, в частности, из рассмотрения тонкой структуры спектра поглощения титана в рутиле (рис. 4, 4). Здесь, так же как и в  $\text{BaTiO}_3$ , на длинноволновой стороне основного края поглощения можно обнаружить появление дополнительных максимумов, однако предположение о существовании в этом соединении трехвалентных ионов титана с химической точки зрения неприемлемо.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1958

Одесский педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, И. Б. Старый, ДАН, 117, 597 (1957). <sup>2</sup> И. Б. Старый, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 798 (1956). <sup>3</sup> Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый, М. Н. Бриль, ДАН, 105, 943 (1955). <sup>4</sup> М. А. Блохин, ДАН, 95, 965 (1954).

\* Значение последних величин определяется менее точно.



Член-корреспондент АН СССР С. В. ВОНСОВСКИЙ и М. С. СВИРСКИЙ

# К ВОПРОСУ ОБ ОТСУТСТВИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Как известно, у ферромагнитных металлов свойство сверхпроводимости до настоящего времени не обнаружено. В связи с этим В. Л. Гинзбургом <sup>(1)</sup> было отмечено, что это, возможно, еще не свидетельствует об отсутствии у ферромагнетиков сверхпроводимости, которая, однако, практически не может быть обнаружена в обычных условиях из-за маскирующего действия спонтанной намагниченности. При этом, конечно, не был решен вопрос о том, обладает ли система внешних электронов ферромагнетика свойством сверхпроводимости. Поэтому представляет интерес обсудить этот вопрос с точки зрения новой микротeorии сверхпроводимости <sup>(2-4)</sup>, принимающая во внимание особенности энергетического спектра внешних ( $s$ ) электронов, учитываемые, например, в ( $s-d$ )-обменной модели ферромагнитных металлов <sup>(5)</sup>.

Согласно <sup>(5)</sup> в силу ( $s-d$ )-обменного взаимодействия число  $s$ -электронов со спиновой проекцией ( $-1/2$ ) оказывается отличным от их числа с проекцией ( $+1/2$ ), и соответственно имеются также различные максимальные волновые векторы  $k_F$  (при  $T=0$ ) для этих электронов с левой и правой ориентациями спинов. Нетрудно показать, что

$$k_F(-1/2) - k_F(+1/2) \cong \frac{2m}{\hbar^2 k_F} \frac{1}{[(1+\mu')^{1/2} + (1-\mu')^{1/2}]} \mu I_0, \quad (1)$$

где  $m$  — масса электрона;  $2\pi\hbar$  — постоянная Планка;  $k_F$  — максимальный волновой вектор для неферромагнитного металла с той же концентрацией  $s$ -электронов, что и у рассматриваемого ферромагнетика;  $\mu = \frac{n_d(-1/2) - n_d(+1/2)}{n_d(-1/2) + n_d(+1/2)}$  (где  $n_d(\sigma)$  — число  $d$ -электронов с ориентацией спина  $\sigma = +1/2, -1/2$ , так что у ферромагнетиков  $\mu \sim 1$ );  $\mu' = \frac{n_s(-1/2) - n_s(+1/2)}{n_s(-1/2) + n_s(+1/2)}$  (где  $n_s(\sigma)$  — число  $s$ -электронов с ориентацией спина  $\sigma$ );  $I_0 = I(\mathbf{k}, \mathbf{k})$  — интеграл ( $s-d$ )-обмена, который приближенно считаем постоянным, т. е. не зависящим от  $\mathbf{k}$  <sup>(6)</sup>. Для определенности считаем также  $I_0 > 0$  и, соответственно, согласно (1), предполагаем преобладание у  $s$ -электронов спинов с левой ориентацией.

Таким образом, у ферромагнетиков имеются в нормальном состоянии при  $T=0$  три области в  $\mathbf{k}$ -пространстве, в первой из которых ( $k < k_F(+1/2)$  — область I) имеются равные (при условии  $I(\mathbf{k}, \mathbf{k}) = I_0 = \text{const}$  количества спинов двух возможных ориентаций, во второй ( $k_F(+1/2) < k < k_F(-1/2)$  — область II) имеются только  $s$ -электроны с левой ориентацией спина и в третьей ( $k > k_F(-1/2)$  — область III) имеются только дырки. Это обстоятельство не позволяет применить для выяснения вопроса о возможности существования в ферромагнетиках сверхпроводящего состояния, энергетически более выгодного, чем нормальное, каноническое преобразование вида <sup>(2)</sup>

$$\alpha_{k0} = u_k a_{k, 1/2} - v_k a_{k, -1/2}^*, \quad \alpha_{k1} = u_k a_{-k, -1/2} + v_k a_{k, 1/2}^*; \quad (2)$$

$$u_k^2 + v_k^2 = 1, \quad (2')$$

в которое равноправно входят операторы, действующие на числа заполнения частиц с различными ориентациями спинов \*. Действительно, тривиальное решение уравнения компенсации из работы (2) имеет вид

$$u_k = \begin{cases} 1, & k > k_F; \\ 0, & k < k_F; \end{cases} \quad v_k = \begin{cases} 0, & k > k_F; \\ 1, & k < k_F, \end{cases} \quad (3)$$

что соответствует нормальному состоянию с электронами двух возможных ориентаций спина под поверхностью Ферми ( $k < k_F$ ) и дырками вне этой поверхности, в то время когда нетривиальное решение соответствует сверхпроводящему состоянию с  $u_k \neq 0$  при  $k < k_F$  (проникновение части дырок под поверхность Ферми) и  $v_k \neq 0$  при  $k > k_F$  (подъем части электронов над поверхностью Ферми). Согласно же изложенным выше соображениям в ферромагнетиках следует различать в нормальном состоянии не две, а три области в  $k$ -пространстве и соответственно вместо двух величин  $u_k$  и  $v_k$  ввести четыре величины:  $u_k(-1/2)$ ,  $v_k(-1/2)$ ,  $u_k(+1/2)$ ,  $v_k(+1/2)$ , нормальные значения которых будут, очевидно, иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} u_k(-1/2) &= \begin{cases} 1, & k > k_F(-1/2); \\ 0, & k < k_F(-1/2); \end{cases} & v_k(-1/2) &= \begin{cases} 0, & k > k_F(-1/2); \\ 1, & k < k_F(-1/2); \end{cases} \\ u_k(+1/2) &= \begin{cases} 1, & k > k_F(+1/2); \\ 0, & k < k_F(+1/2); \end{cases} & v_k(+1/2) &= \begin{cases} 0, & k > k_F(+1/2); \\ 1, & k < k_F(+1/2). \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

Если теперь записать преобразование (2) с учетом различия в распределениях частиц с различными проекциями спинов в виде

$$\begin{aligned} \alpha_{k0} &= u_k(+1/2) \alpha_{k,1/2} - v_k(-1/2) \alpha_{-k, -1/2}^*, \\ \alpha_{k1} &= u_k(-1/2) \alpha_{-k, -1/2} + v_k(+1/2) \alpha_{k,1/2}^*, \end{aligned} \quad (5)$$

то для определения 4 неизвестных величин \*\* потребуется 4 уравнения, одно из которых дает соотношение компенсации. Остальные 3 уравнения можно найти из требования, чтобы для  $\alpha_{k0}$  и  $\alpha_{k1}$  сохранились перестановочные соотношения ферми-операторов и чтобы, кроме того, оператор  $\nu_{k0} = \alpha_{k0} \alpha_{k0}$  коммутировал  $\nu_{k1} = \alpha_{k1} \alpha_{k1}$  \*\*\* . Нетрудно, однако, видеть, что перечисленные требования совместимы с (4) и (1) только в неферромагнитном случае, когда  $\mu I_0 = 0$  и, следовательно,  $k_F(-1/2) = k_F(+1/2)$ , область II отсутствует и (5) совпадает с (2). Действительно, легко убедиться, что для выполнения соотношения \*\*\*\*  $[\alpha_{k0} \alpha_{k'0}]_+ = \delta_{kk'}$  необходима следующая связь между  $u_k(+1/2)$  и  $v_k(-1/2)$ :

$$u_k^2(+1/2) + v_k^2(-1/2) = 1, \quad (6)$$

а для выполнения соотношения  $[\alpha_{k1} \alpha_{k'1}]_+ = \delta_{kk'}$  необходимо, чтобы имело место:

$$u_k^2(-1/2) + v_k^2(+1/2) = 1. \quad (7)$$

Далее, так как  $[\alpha_{k1} \alpha_{k0}]_+ = 0$ , а  $[\alpha_{k1} \alpha_{k0}]_- \neq 0$ , то для коммутации  $\nu_{k0}$  и  $\nu_{k1}$  необходимо, чтобы имело место  $[\alpha_{k1} \alpha_{k0}]_- = 0$ . Отсюда следует соотношение

$$u_k(+1/2) v_k(+1/2) = u_k(-1/2) v_k(-1/2). \quad (8)$$

\* Обозначения те же, что в (2).

\*\* Формула (4) определяет их значения только для нормального состояния.

\*\*\* Последнее требование необходимо, чтобы числа заполнения  $\nu_{k0}$  и  $\nu_{k1}$  могли одновременно иметь определенные значения, что подразумевается, например, при записи «вакуума» электронно-фононной системы без взаимодействия в виде  $c_v = \prod_k \delta(\nu_{k0}) \delta(\nu_{k1})$  (см. (2)).

\*\*\*\* Здесь и в дальнейшем  $[ab]_+ = ab + ba$  и  $[ab]_- = ab - ba$ .

Но из (6), (7) и (8) следует

$$v_k(1/2) = v_k(-1/2), \quad u_k(1/2) = u_k(-1/2), \quad (9)$$

что совместно с (1) и (4) только при  $\mu I_0 = 0$ , так как при  $\mu I_0 \neq 0$   $v_k(1/2)$  и  $v_k(-1/2)$  отличаются друг от друга в области II, где, например, в нормальном состоянии  $v_k(1/2) = 0$ , а  $v_k(-1/2) = 1$ . То, что наличие в области II левых единичек не совместимо с требуемым перестановочным соотношением, видно уже из того, что, согласно (4) и (5), в этой области  $\alpha_{k1}$  просто равно нулю и поэтому не может удовлетворять перестановочным соотношениям для ферми-операторов. Таким образом, в этой области отсутствует «затравка» для того, чтобы индуцированное фононами межэлектронное взаимодействие могло образовать состояние с суперпозициями правых электронов и левых дырок, энергия которого была бы ниже, чем в нормальном состоянии.

С другой стороны, само наличие в области II левых единичек должно играть отрицательную роль для установления в системе  $s$ -электронов свойства сверхпроводимости. Пайнс (7) пытается объяснить это тем, что кулоновское отталкивание почти уравнивает индуцированное фононами притяжение между электронами с противоположными импульсами и спинами и что поэтому достаточно небольшого уменьшения (при возникновении области II) числа возможных пар  $(\mathbf{k}, 1/2; -\mathbf{k}, -1/2)$ , чтобы кулоновское отталкивание, препятствующее сверхпроводимости, стало преобладающим. Эта аргументация, основанная на теории Бардина, Купера и Шриффера (3), является, по-видимому, недостаточной, поскольку в более точной теории Н. Н. Боголюбова и сотр. (8) роль кулоновского отталкивания значительно ослаблена (за счет наличия в знаменателе  $\ln(E_F/\hbar\omega)$ \*. Большому же уменьшению числа возможных пар препятствует сопровождающий образование единичек с параллельными спинами рост кинетической энергии.

Поэтому нам представляется, что здесь важную роль играет то обстоятельство, что индуцированное фононами взаимодействие дает эффективное притяжение только для электронных переходов, удовлетворяющих следующему условию (3):  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{x}}| < \hbar\omega_{\mathbf{x}}$ , где  $\mathbf{x}$  — волновой вектор фонона. Наоборот, при условии  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{x}}| > \hbar\omega_{\mathbf{x}}$  индуцированное фононами взаимодействие приводит к отталкиванию. В силу заполнения области II левыми единичками индуцированное фононами взаимодействие должно для перевода пары из области I в область III сообщить ей, по крайней мере, энергию  $\sim \mu I_0$ ; поэтому такой переход может оказаться энергетически выгодным только при  $\mu I_0 < \hbar\omega$ . В противном случае будет иметь место неравенство  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{x}}| > \mu I_0 > \hbar\omega$  и, следовательно, появится отталкивание, делающее

\* В связи с этим обращаем внимание на заметку Л. Бриллюэна под заголовком «Мираж сверхпроводимости» (9), в которой вообще отрицается влияние кулоновского взаимодействия электронов на явление сверхпроводимости на том основании, что это взаимодействие, являясь внутренним, не может влиять на движение центра масс системы взаимодействующих частиц. Однако это соображение представляется нам неубедительным, поскольку в новой микротехнике сверхпроводимости речь идет об энергетическом спектре системы взаимодействующих электронов, на который внутренние кулоновские силы влияют таким образом, что это облегчает внешним воздействиям разрушение сверхпроводящего состояния.

См. также нашу работу (12), в связи с которой пользуемся случаем сделать следующее замечание. Когда эта работа (12) была направлена в печать, мы ознакомились с работой Пайнса (13), где вопрос о появлении сверхпроводящего состояния среди элементов периодической системы рассматривается с точки зрения теории, изложенной в (3). Пайнс (13) отождествляет эффективный заряд  $Z_{\text{eff}}$  с числом валентных электронов  $Z$ . При этом он получает значительно худшее согласие с опытом. Так, например, элементы Ga, Al, Re, Hg, Cd, Zn, Rn и Os не удовлетворяют предложенному Пайнсом критерию сверхпроводимости. Согласие этого критерия с опытом заметно улучшается (прежде всего для двухвалентных элементов), если вместо  $Z$  подставить  $Z_{\text{eff}}$  из нашей работы (12). Последнее обстоятельство, по-видимому, указывает на то, что правило Маттиаса является выражением существенных свойств сверхпроводящего состояния, для которых важную роль играет не число валентных электронов  $Z$ , а некоторый эффективный заряд  $Z_{\text{eff}}$ .



энергетически невыгодным переход пар  $I \rightarrow III$ . Если учесть еще кулоновское отталкивание, то ясно, что сверхпроводимость возможна лишь при условии  $\mu I_0 \ll \hbar \tilde{\omega}$ .

Для численной оценки примем, в соответствии с (7),  $\hbar \tilde{\omega} \sim 10^{-14}$  эрг, и положим для ферромагнетиков  $I_0 \sim 10^{-13}$  эрг. При таком значении  $I_0$  число возможных пар уменьшается всего только на  $\sim 1,5\%$  (см. (1)), но этого уже достаточно для нарушения условия  $\mu I_0 \ll \hbar \tilde{\omega}$ , и поэтому сверхпроводящее состояние делается энергетически невыгодным.

Таким образом, мы приходим к выводу, что с точки зрения новой микро-теории отсутствие сверхпроводимости в ферромагнетиках является внутренним свойством системы их электронов, обусловленным относительно сильным ( $s-d$ )-обменным взаимодействием\*. Поэтому, по нашему мнению, обнаружить сверхпроводимость можно только в тех ферромагнитных металлах, которые обладают очень слабым ( $s-d$ )-обменным взаимодействием ( $\mu I_0 \ll \hbar \tilde{\omega}$ ). Рассмотрение такого случая, проведенное нами на основе метода работы (3), показывает, что ход функции распределения пар (и соответственно дырок) в областях I и III остается в основном таким же, как в (3). Область же II оказывается заполненной левыми единицами, так как переход единички из II в III энергетически невыгоден в силу предполагаемой эффективности индуцированного фононами взаимодействия только для переходов пар, а переход  $II \rightarrow I$  энергетически невыгоден из-за необходимости вытеснения пары из области II. Наличие области II приводит к понижению температуры перехода в сверхпроводящее состояние, что, наряду с действием спонтанной намагниченности, сильно затрудняет обнаружение свойства сверхпроводимости. Тем не менее в специальных условиях (образец с отношением толщины к поперечным размерам порядка  $10^{-4}$  (11) и очень низкие температуры) обнаружение сверхпроводимости в таких ферромагнитных металлах все же принципиально возможно.

Институт физики металлов  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
12 VI 1958.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 31, 202 (1956). <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 34, 58 (1958). <sup>3</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., 106, 162 (1957). <sup>4</sup> H. Fröhlich, Phys. Rev., 79, 845 (1950). <sup>5</sup> С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 16, 987 (1946). <sup>6</sup> С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ, 24, 419 (1953). <sup>7</sup> D. Pines, Phys. Rev., 109, № 2, 280 (1958). <sup>8</sup> Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости. Изд. АН СССР, 1958. <sup>9</sup> L. Brillouin, J. Phys. et le Radium, 19, № 1, 112 (1958). <sup>10</sup> Ю. П. Ирхин, Физ. мет. и металловед., 6, № 2, 3 (1958). <sup>11</sup> Г. Ф. Жарков, ЖЭТФ, 34, 412 (1958). <sup>12</sup> С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ДАН, 120, № 2 (1958). <sup>13</sup> D. Pines, Phys. Rev., 109, 280 (1958).

\* Это же взаимодействие приводит в антиферромагнетиках (у которых числа  $s$ -электронов с противоположными проекциями спинов равны между собой) к образованию области с пониженной плотностью состояний (10), которая также затрудняет переход пар, как и область II в случае ферромагнетиков.

В. А. ТУМАНЯН, В. А. ЖАРКОВ и Г. С. СТОЛЯРОВА

## УЧЕТ ПСЕВДОТРОЙНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОЦЕНКЕ СЕЧЕНИЯ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ПОЗИТРОННЫХ ПАР ЭЛЕКТРОНАМИ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 13 V 1958)

При определении сечения непосредственного образования электронно-позитронных пар электронами высокой энергии («тройников») существенно знать число образующихся на данной длине следа электрона так называемых «псевдотройников». Последние образуются при конверсии  $\gamma$ -квантов тормозного излучения электрона непосредственно вблизи его следа. Поэтому совокупность следов электрона и образованной  $\gamma$ -квантом пары невозможно экспериментально отличить от случая непосредственного образования электронно-позитронной пары электроном.

Поправки для числа псевдотройников вычислялись в работах (1, 2) \*. Однако в (1) не учитывалось изменение энергии электрона за счет излучения  $\gamma$ -квантов, что должно существенно влиять на последующее рассеяние электрона и, кроме того, на энергетический спектр испускаемых фотонов. Угловое распределение этих фотонов принималось гауссовским. Конверсионная длина считалась одинаковой для  $\gamma$ -квантов всех энергий. Расчет в (2) проводился при тех же основных допущениях и, кроме того, считалось, что  $\gamma$ -квант испускается лишь в начале следа электрона. Такие приближения ведут к известной погрешности при определении сечения.

В связи со сказанным выше нами был предпринят расчет числа псевдотройников методом Монте-Карло. Вычисления проведены, как и в упомянутых работах, для ядерных эмульсий. Радиационная единица длины в эмульсии принята равной 2,94 см.

При разыгрывании событий, связанных с прохождением высокоэнергетичного электрона через вещество, были использованы теоретические выражения, полученные Бете и Гайтлером (4, 5), для тормозного излучения электронов, углового распределения испущенных квантов и сечения образования электронно-позитронных пар  $\gamma$ -квантами с учетом экранирования электрического поля ядра атомными электронами. Распределение углов многократного рассеяния считалось гауссовским. Разыгрывание проводилось также для спектра тормозного излучения Тер-Микаеляна (6), который учитывает влияние среды на излучение электрона \*\*.

Расчет методом Монте-Карло сводился к следующему: определялись координаты точек испускания электроном  $\gamma$ -квантов, координаты начал образованных ими пар и соответствующие отклонения электрона за счет многократного рассеяния. После каждого испущенного кванта учитывалось изменение энергии электрона и все последующие процессы разыгрывались с учетом этого изменения. Рассматривались три начальные энергии электронов  $E: 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}$  эв. Для каждой из начальных энергий было

\* Поправка, полученная в (1), подробно обсуждается в (3).

\*\* Авторы сочли возможным не принимать во внимание эффект Ландау — Померанчука (7), который для ядерных эмульсий начинает играть роль при энергиях электронов, превышающих  $\sim 10^{12}$  эв.

разыграно по 105 электронов. Расчет производился на длине следа электрона, равной одной радиационной единице длины.

Псевдотройниками принято считать пары, расстояния от начала которых до электрона  $\rho \leq 0,2 \mu$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) Поскольку такой критерий не всегда при-

Таблица 1\*

$E$ эв	Полное число пар на 105 рад. ед. длины	$n$			Спектр тормозного излучения
		$\rho \leq 0,2 \mu$	$\rho \leq 0,3 \mu$	$\rho \leq 0,4 \mu$	
$10^{10}$	193	$0,18 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,05$	БГ
	191	$0,18 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,05$	ТМ
$10^{11}$	346	$1,03 \pm 0,08$	$1,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	БГ
	303	$0,86 \pm 0,08$	$1,12 \pm 0,09$	$1,4 \pm 0,1$	ТМ
$10^{12}$	402	$3,3 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	БГ
	282	$2,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	ТМ

\* Ошибки  $n$  определены как стандартные флуктуации. БГ — спектр тормозного излучения по Бете — Гайтлеру. ТМ — спектр тормозного излучения по Тер-Микаеляну

меним в экспериментальных условиях, нами вычислено и приведено в табл. 1 и на рис. 1 среднее число псевдотройников на радиационной единице длины  $n$  для трех различных критериев  $\rho$ .

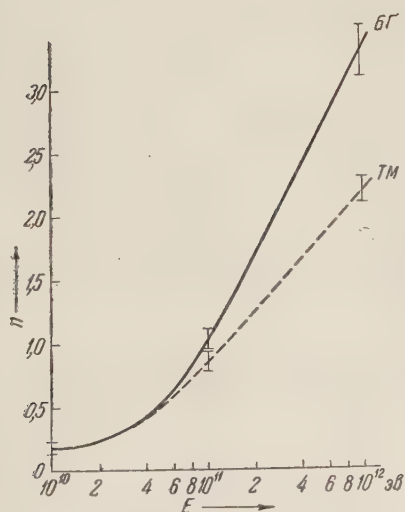


Рис. 1. Число псевдотройников на радиационной единице длины в зависимости от начальной энергии электрона. БГ — спектр тормозного излучения по Бете — Гайтлеру, ТМ — спектр тормозного излучения по Тер-Микаеляну.  $\rho \leq 0,2 \mu$

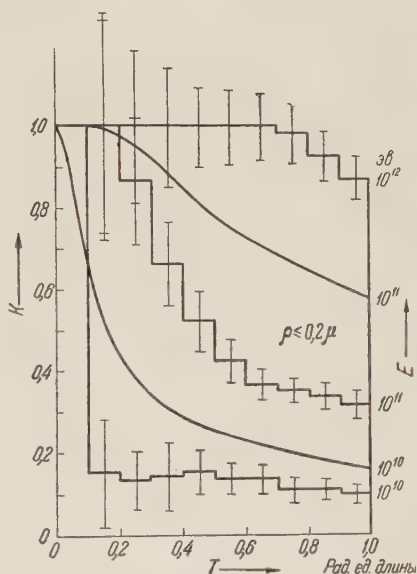


Рис. 2. Отношение числа псевдотройников к полному числу пар  $K$  в зависимости от длины следа электрона  $T$ .  $\rho \leq 0,2 \mu$ . Плавные кривые для  $E = 10^{10}$  эв и  $E = 10^{11}$  эв взяты из работы (<sup>3</sup>)

Как видно из приведенных данных, число псевдотройников довольно слабо зависит от приводимых нами критериев. Грубая оценка числа псевдотройников в случае промежуточных энергий может быть произведена по кривой на рис. 1.

На рис. 2 приводится поправка для числа псевдотройников в форме, принятой в (<sup>1</sup>), т. е. в виде отношения числа псевдотройников к полному числу электронно-позитронных пар, образованных при конверсии  $\gamma$ -квантов,



испущенных электроном. Из сравнения поправок следует, что полученное в данной работе число псевдотройников меньше, чем соответствующее ему число псевдотройников по <sup>(1)</sup>, иначе говоря, сечение образования тройников, рассчитанное при помощи полученного нами числа псевдотройников, больше, чем сечение, определенное по <sup>(1)</sup>.

Таблица 2

E, Бэв	Число видимых тройников	Число тройников		Число тройников согласно теории Баба <sup>(*)</sup>	Лит. источник
		поправка по <sup>(1)</sup>	согласно настоящей работе		
10÷100	1,1±0,4	0,9±0,4	0,6±0,4	0,11÷0,19	<sup>(1)</sup>
2,5÷60	0,6±0,2	0,1±0,2	0,2±0,2	0,08÷0,17	<sup>(8)</sup>

Интересно оценить при помощи найденного нами числа псевдотройников число случаев непосредственного образования пар электронами по данным различных авторов. Результаты такой оценки для одной радиационной единицы длины приведены в табл. 2, где число видимых тройников представляет собой сумму чисел тройников и псевдотройников при критерии  $\rho \leq 0,2$  р. Указанные ошибки являются пуассоновскими. Обращают на себя внимание противоречивые данные о числе тройников, полученные при применении двух различных поправок.

Применение результатов настоящей работы дает близкие значения для числа тройников в обоих интервалах энергий электронов, а между числами тройников, полученных с помощью поправки по <sup>(1)</sup> наблюдается значительное расхождение, которое трудно объяснить различием в энергиях электронов. Заметим, что поправка по <sup>(1)</sup> существенно зависит от полного числа электронно-позитронных пар на данной длине следа электрона. В <sup>(1)</sup> полное число пар определялось экспериментально, а в <sup>(8)</sup> было вычислено теоретически.

Причина упомянутого выше противоречия, возможно, заключается в том, что полное число пар, найденное в <sup>(1)</sup> ( $0,8 \pm 0,3$  на рад. ед. длины), существенно отличается от соответствующего ему теоретического значения (2,2 на рад. ед. длины) (см. <sup>(8)</sup>).

По-видимому, в <sup>(1)</sup> имела место либо значительная флуктуация, либо систематическая ошибка, связанная с пропуском некоторого числа пар, достаточно далеко расположенных от следа электрона, вследствие чего число тройников оказалось завышенным.

Число тройников, вычисленное по данным <sup>(1,8)</sup> с поправкой по <sup>(1)</sup> при помощи теоретического значения для полного числа пар, не превышает числа тройников по теории Баба <sup>(9)</sup>. Между тем, число случаев непосредственного образования пар электронами, рассчитанное по этим данным при помощи полученного в настоящей работе числа псевдотройников, превышает соответствующее число тройников, вычисленное с поправкой по <sup>(1)</sup>, но значительные экспериментальные ошибки не позволяют сделать определенные выводы о величине сечения по сравнению с теоретическим.

В заключение авторы благодарят проф. И. И. Гуревича за интерес к работе, Б. А. Никольского за ценные советы и А. П. Соболеву за помощь в вычислениях.

Поступило  
5 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Koshi ba, M. F. Kap lon, Phys. Rev., 97, 193 (1955). <sup>2</sup> M. M. Block, D. T. King, Phys. Rev., 95, 171 (1954). <sup>3</sup> M. Koshi ba, M. F. Kap lon, Phys. Rev., 100, 327 (1955). <sup>4</sup> H. A. Bethe, W. Heitler, Proc. Roy. Soc., A, 146, 83 (1934). <sup>5</sup> В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, М., 1956, стр. 282. <sup>6</sup> М. Л. Тер-Микаелян, ДАН, 94, №6, 1033 (1954). <sup>7</sup> Л. Д. Ландау, И. Я. Померанчук, ДАН, 92, №3, 535 (1953). <sup>8</sup> H. Fay, Nuovo Cim., 5, 293 (1957). <sup>9</sup> H. J. Bhabha, Proc. Roy. Soc., A, 152, 559 (1935).

Г. В. РОЗЕНБЕРГ

# СВЕТОВОЙ РЕЖИМ В ГЛУБИНЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СПЕКТРОСКОПИЯ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 17 IV 1958)

1. Исследуя световой режим в глубине рассеивающей среды, В. А. Тимофеева <sup>(1)</sup> обнаружила ряд эмпирических закономерностей, которые могут, в частности, иметь значение для абсорбционной спектроскопии диспергированных веществ. Настоящая работа посвящена теоретическому обоснованию и уточнению некоторых из этих закономерностей. В связи с необходимостью учета поляризационных эффектов, мы будем пользоваться терминологией и аппаратом, связанными с описанием поляризационного состояния светового пучка при помощи вектор-параметра Стокса <sup>(2)</sup>.

2. Допустим, что однородная изотропная рассеивающая среда заполняет нижнее полупространство  $Z > 0$  и освещена со стороны  $Z < 0$ . Оптические свойства среды характеризуются отнесенными к единице объема коэффициентами (поперечными сечениями) поглощения  $\alpha$  и рассеяния  $\sigma$ , а также матрицей рассеяния  $\frac{1}{4\pi} f_{ik}(\mu, \mu', \varphi, \varphi') d\Omega$ , где  $i, k = 1, 2, 3, 4$ ;  $\mu = \cos \theta$ ;  $\mu' = \cos \theta'$ ;  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы для рассеянного пучка (полярной осью служит ось  $z$ );  $\theta'$  и  $\varphi'$  — то же для рассеиваемого пучка и  $d\Omega$  — элемент телесного угла, образованный рассеянным пучком.

Легко показать, что в случае изотропной среды матрица рассеяния должна, в частности, обладать следующими интегральными свойствами:

$$\tilde{F}_{12} \equiv \tilde{F}_{13} \equiv \tilde{F}_{14} = \tilde{F}'_{21} = \tilde{F}'_{31} = \tilde{F}'_{41} \equiv 0, \quad \tilde{F}_{11} \equiv \tilde{F}'_{11} \equiv 1, \quad (1)$$

где

$$\tilde{F}_{ik}(\mu') = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} F_{ik}(\mu, \mu') d\mu, \quad \tilde{F}'_{ik}(\mu) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} F_{ik}(\mu, \mu') d\mu'; \quad (2)$$

$$F_{ik}(\mu, \mu') = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} f_{ik}(\mu, \mu', \varphi - \varphi') d(\varphi - \varphi'). \quad (3)$$

3. Распространение света (или потоков частиц со спином  $1/2$ ) в рассеивающей среде описывается уравнением переноса <sup>(2)</sup>

$$\begin{aligned} & \mu \frac{dS_i(z, \mu, \varphi)}{dz} = \\ & = -kS_i(z, \mu, \varphi) + \frac{\sigma}{4\pi} \sum_k \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} f_{ik}(\mu, \mu', \varphi - \varphi') S_k(z, \mu', \varphi') d\mu' d\varphi', \end{aligned} \quad (4)$$

где  $k = \alpha + \sigma$ ;  $S_i(z, \mu, \varphi)$  — компоненты вектор-параметра Стокса, характеризующие световой поток в направлении  $\mu, \varphi$  на глубине  $z$ , причем в качестве плоскости референции выбрана вертикальная плоскость, содержащая направление  $\mu, \varphi$  <sup>(2)</sup>.

Из физических соображений очевидно, что в глубине рассеивающей среды на достаточном удалении от ее границы должен устанавливаться стационарный режим, при котором угловые зависимости величин  $S_i$  не изменяются с глубиной и свободны от влияния угла наклона и характера поляризации световых потоков, облучающих наружную границу среды. Одновременно должна исчезать азимутальная зависимость  $S_i$ . Это утверждение справедливо, если в актах рассеяния не происходит деградации энергии рассеиваемых частиц или фотонов и если удельная поглощательная способность среды

$$\beta \equiv \alpha/\sigma \quad (5)$$

невелика. Согласно сказанному в глубине слабопоглощающей рассеивающей среды должно иметь место разделение переменных

$$S_i(z, \mu, \varphi) = R(z) s_i(\mu). \quad (6)$$

Подставляя (3), (6) и (5) в (4), получаем

$$\frac{dR(z)}{dz} = -k'R(z); \quad (7)$$

$$(1 + \beta)(1 - \gamma\mu) s_i(\mu) = \frac{1}{2} \sum_k \int_{-1}^{+1} F_{ik}(\mu, \mu') S_k(\mu') d\mu', \quad (8)$$

где

$$\gamma \equiv k'/k \quad (9)$$

не зависит от  $\mu$ .

Из (7) следует, что

$$R(z) = e^{-k'(z-z_0)}. \quad (10)$$

Уравнение (8), вообще говоря, может допускать ряд значений  $k'$ , но на достаточно большой глубине все решения затухнут, кроме решения с наименьшим  $k'$ , что и будет соответствовать установлению стационарного режима. Таким образом, в глубине зависимость  $S_i(z)$  должна быть экспоненциальной, причем глубинный коэффициент затухания  $k'$  не зависит от направления луча.

Интегрируя (8) по  $\mu$  и учитывая (1), легко показать, что при  $\gamma = 0$   $\beta = 0$  и  $\rho_i = \text{const} \cdot \delta_{i1}$ , причем поток излучения через горизонтальное сечение

$$\Phi \equiv \int_{-1}^{+1} \mu s_1(\mu) d\mu = 0.$$

Если же среда обладает поглощением, то

$$\gamma = \frac{\beta}{1 + \beta} \cdot \frac{1}{\mu}, \quad (11)$$

где  $\bar{\mu} = \Phi / \int_{-1}^{+1} s_1(\mu) d\mu$ . При  $\beta \ll 1$ , т. е.  $k \simeq \sigma$ , из (5) и (11) следует

$$\alpha = k' \bar{\mu}. \quad (12)$$

4. Рассмотрим теперь световой режим при  $\gamma \ll 1$ . Положим

$$s_i(\mu) = j_0 [\delta_{i1} + \gamma a_i(\mu) + \gamma^2 b_i(\mu) + \gamma^3 c_i(\mu) + \dots]; \quad (13)$$

$$\beta = p\gamma + q\gamma^2 + r\gamma^3 + \dots \quad (14)$$

Подставляя (13) и (14) в (8) и собирая члены с одинаковыми степенями  $\gamma$ , получаем систему уравнений для  $a_i(\mu)$ ,  $b_i(\mu)$ ,  $c_i(\mu)$  и т. д. Интегрируя эти уравнения по  $\mu$  с учетом (1), находим

$$\begin{aligned} p &= 0, \quad q = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \mu a_1(\mu) d\mu, \\ r &= -q \cdot \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} a_1(\mu) d\mu + \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \mu b_1(\mu) d\mu; \end{aligned} \quad (15)$$

в результате сами уравнения приобретают вид:

$$\begin{aligned} a_i(\mu) &= \mu \delta_{i1} + \frac{1}{2} \sum_k \int_{-1}^{+1} F_{ik}(\mu, \mu') a_k(\mu') d\mu', \\ b_i(\mu) &= -q \delta_{i1} + \mu a_i(\mu) + \frac{1}{2} \sum_k \int_{-1}^{+1} F_{ik}(\mu, \mu') b_k(\mu') d\mu', \\ c_i(\mu) &= (q\mu - r) \delta_{i1} - qa_i(\mu) + \mu b_i(\mu) + \frac{1}{2} \sum_k \int_{-1}^{+1} F_{ik}(\mu, \mu') c_k(\mu') d\mu'. \end{aligned} \quad (16)$$

5. Из (15) и (16) очевидно, что вид функций  $a_i(\mu)$ ,  $b_i(\mu)$ ,  $c_i(\mu) \dots$ , а следовательно и значения коэффициентов  $q$ ,  $r, \dots$  зависят только от вида матрицы рассеяния и однозначно определяют зависимость  $\beta$  от  $\gamma$  согласно (14):

$$\frac{\beta}{q} = \gamma^2 \left( 1 + \frac{2}{q} \gamma + \dots \right), \quad (17)$$

откуда

$$\gamma = \left( \frac{\beta}{q} \right)^t, \quad (18)$$

где

$$t \simeq \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{r \sqrt{\beta}}{q^{3/2} \ln \beta} \right), \quad (19)$$

или, учитывая (5) и (9):

$$k' = \left( \frac{\alpha k}{q} \right)^+ \simeq \sqrt{\frac{\alpha k}{q}}. \quad (20)$$

Из (10) и (13) при  $\gamma \ll 1$  находим: для интенсивности

$$I \equiv S_t = j_0 e^{k'z_0} [1 + \gamma a_1(\mu) + \dots] e^{-k'z}; \quad (21)$$

степени поляризации <sup>(2)</sup>

$$P \equiv \frac{\sqrt{S_2^2 + S_3^2}}{S_1} \simeq \gamma \sqrt{a_2^2(\mu) + a_3^2(\mu)}; \quad (22)$$

степени эллиптичности <sup>(2)</sup>

$$g \equiv \frac{S_4}{S_1} \simeq \gamma a_4(\mu) \quad (23)$$

и угла наклона плоскости преимущественной поляризации  $\psi_0$  <sup>(2)</sup>

$$\operatorname{tg} 2\psi_0 \equiv \frac{S_3}{S_2} \simeq \frac{a_3(\mu)}{a_2(\mu)}. \quad (24)$$



Таким образом, степень поляризации и степень эллиптичности в первом приближении должны быть пропорциональны  $\gamma$ , а  $\psi_0$  от  $q$  не зависит. Что касается формы тела интенсивностей  $I(\mu)$ , то по мере увеличения  $\gamma$  оно деформируется, все более удаляясь от сферичности и становясь асимметричным, что соответствует возрастающему отличию от нуля  $\bar{\mu}$ , т. е. потока излучения  $\Phi$  через горизонтальное сечение.

Отметим, что соотношения (10), (19) и (20) полностью отвечают результатам опытов В. А. Тимофеевой<sup>(1)</sup>. Что же касается выражения (21), то для его проверки опубликованных ею сведений недостаточно и необходимо более тщательное сопоставление с данными эксперимента.

6. Одна из основных трудностей, стоящих на пути развития спектроскопии диспергированных веществ, состоит в необходимости раздельного определения  $\alpha$  и  $\sigma$  рассеивающей среды. В случае  $\beta \gtrsim 1$  это возможно выполнить путем измерения ее отражательной способности<sup>(3)</sup>. Соотношения (12), (20), (21) и (22) указывают на возможность достаточно надежного определения  $\alpha$  в обратном случае  $\beta \ll 1$ . На эту возможность впервые обратила внимание В. А. Тимофеева<sup>(1)</sup> на основании анализа экспериментального материала. Весьма существенно, что при  $\beta \ll 1$   $\sqrt{\alpha k} \gg \alpha$ , т. е. использование соотношения (20) позволяет экспериментально определять  $\alpha$ , много меньшие доступных для измерения другими методами. Можно полагать, что дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования в этом направлении создадут прочную основу для развития абсорбционного спектрального анализа диспергированных веществ. Как известно, до настоящего времени такой анализ был практически неосуществим, за исключением немногих частных задач, экспериментальное решение которых было найдено эмпирически.

Поступило  
17 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Тимофеева, Тр. Морск. гидрофиз. инст. АН СССР, **3** (1953); Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2, 265 (1957); ДАН, **113**, № 3, 556 (1957). <sup>2</sup> Г. В. Розенберг, Усп. физ. наук, **56**, в. 1, 77 (1955). <sup>3</sup> Г. В. Розенберг, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, № 11 (1957).

Ф. Б. ШАПИРО и Н. И. ШАПИРО

## ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО СООТНОШЕНИЯ ПОЛОВ У МЫШЕЙ КАК ВОЗМОЖНЫЙ РЕЗУЛЬТАТ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ ЭМБРИОНОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 16 V 1958)

Настоящее исследование не было предпринято со специальной целью нахождения такой стадии развития эмбрионов мыши, лучевое воздействие на которую смогло бы изменить численное соотношение полов. Задача работы была двоякой: по-первых, исследовать плодовитость животных, облученных на стадии формирования гонад, и, во-вторых, изучить развитие у таких животных вторично-половых признаков. Обе названные задачи требовали точной регистрации пола рождающихся животных. Полученные в этом исследовании фактические данные сделали необходимым рассмотрение вопроса о возможности изменения численного соотношения полов в результате  $\gamma$ -облучения эмбрионов.

Объектом исследования явились нелинейные белые мыши, взятые из популяции, разводившейся в лаборатории в течение 9 лет. Согласно литературным данным<sup>(1)</sup>, первичная гонада может быть обнаружена у мышиногo эмбриона в возрасте около 11 суток (на стадии 25 сомитов), после чего начинается ее интенсивная дифференцировка. Примерно на 14—15 сутки развития выявляется типичная структура семенников. Дифференцировка яичников происходит несколько медленнее — на 14—15 сутки эмбрионального развития они имеют еще вид недифференцированной гонады, и первые характерные структуры в них появляются лишь на 16 сутки. В соответствии с этими данными и с представлением о том, что в период интенсивной дифференцировки органы обладают наибольшей радиочувствительностью, облучение производилось на 9—10, 11—12 и 13—14 сутки эмбрионального развития, т. е. в период, когда гонады интенсивно дифференцируются, но морфологически еще «асексуальны».

Для получения датированной беременности самки, находившиеся в стадии проэструса и эструса, подсаживались на 16—18 час. к самцам. Факт оплодотворения устанавливался по наличию влагалищной пробки и наступлению длительного диэструса. В указанные выше сроки беременности самки подвергались  $\gamma$ -облучению ( $\text{Co}^{60}$ ), в дозе 50 г, при мощности дозы 30 г/мин. После облучения животные рассаживались поодиночке. Велся учет числа мышат в приносимых ими пометах и определялся пол новорожденных. Определение пола у мышат производилось сразу после рождения и повторно в 3—4-недельном возрасте. Данные обоих определений всегда совпадали.

В табл. 1 представлены данные о числовом соотношении полов в потомстве как необлученных самок, так и самок, подвергавшихся  $\gamma$ -облучению в разные сроки беременности. Приведенные данные показывают, что облучение эмбрионов на 9—10 сутки развития обуславливает заметное увеличение числа самцов в потомстве. Эта тенденция усиливается при облучении эмбрионов в интервале между 11 и 12 сутками и получает на нашем материале статистическую достоверность ( $R = 3$ ). Особо наглядно выявляется изменение численного соотношения полов при рассмотрении характера

Численное соотношение полов в потомстве облученных самок

Возраст облученных эмбрионов, (сутки)	Число пометов	Число мышат в помете	Численное соотношение полов во всем потомстве				
			всего ♀♀	всего ♂♂	♂♂ на 100 ♀♀	$\frac{\sigma\sigma}{\sigma\sigma + \sigma\sigma}$	$M_{diff} \pm m_{diff}^*$
Контроль	99	$6,65 \pm 0,21$	324	334	103,1	$0,51 \pm 0,02$	
9—10	28	$6,39 \pm 0,32$	75	104	138,7	$0,58 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,04$
11—12	68	$6,16 \pm 0,19$	168	261	149,4	$0,60 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,03$
13—14	39	$5,95 \pm 0,27$	111	121	109,0	$0,52 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,03$

\* В сравнении с контролем.

распределения пометов в зависимости от доли в них самцов. На рис. 1 приведены кривые такого распределения для потомства, полученного от контрольных самок и самок, облученных на 11—12 сутки беременности.

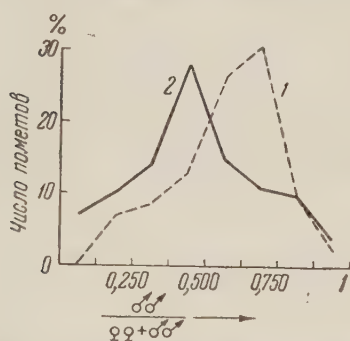


Рис. 1. Численное распределение пометов мышей в зависимости от доли в них самцов. 1 — эмбрионы были облучены в возрасте 11—12 суток, 2 — контроль (без облучения)

При рассмотрении результатов облучения эмбрионов на 13—14 сутки развития можно видеть (табл. 1), что числовое соотношение полов здесь практически нормализовалось. Поэтому можно считать, что критический период времени (в отношении нарушения численного соотношения полов) ограничен 9—12 сутками беременности. Не исключено, что истинная длительность лабильного состояния эмбриона несколько меньше. Можно предполагать, что в нашем эксперименте (прежде всего, из-за генетической неоднородности животных) прохождение соответствующих стадий эмбриогенеза было далеко не синхронным. Вероятно, при более детальном анализе явления можно будет четко ограничить сроки эффективного вмешательства, сделав его в то же время еще более действенным.

Приведенные в работе факты нельзя не сопоставить с данными, полученными в исследовании Джоба, Лейболда и Фитцмауриса (2). Цитируемые авторы утверждали, что рентгеновское облучение эмбрионов крысы (доза 35—50 г) в возрасте 9—11 суток приводит к такому соотношению полов, когда на 100 самок рождается в среднем 160,6 самцов. Мы вполне согласны с Расселл (3) в том, что поскольку в работе Джоба и др. не приводятся данные о количестве потомков, полученных от облученных животных, и отсутствует контроль, — нельзя считать утверждение, делаемое авторами, обоснованным. Вместе с тем наличие большого совпадения данных (если оставить в стороне видовое различие объектов) двух независимо проведенных исследований не только в отношении основного вывода, но и в отношении эффективных доз и сроков воздействия, так же как и сходство в численном соотношении полов, весьма знаменательны. Оно тем более любопытно, что мы узнали о существовании исследования Джоба и др. лишь после того, как получили собственный экспериментальный материал.

Если считать, что преимущественное появление самцов вызвано облучением, то этому можно дать два объяснения. Согласно одному, причиной измененного соотношения полов является избирательная гибель под влиянием радиации эмбрионов самок. Другое сводится к допущению изменения направления развития эмбрионов самок в сторону самцов. Последнее,



в свою очередь, может быть обязано ряду причин, одна из которых связана с потерей X-хромосомы.

Рассмотрим, какие аргументы могут быть приведены в пользу дифференциальной гибели эмбрионов. Эта гипотеза, прежде всего, предполагает уменьшение численности пометов, получаемых от тех облученных самок, в потомстве которых наблюдается искажение числового соотношения полов. Как видно из данных табл. 1, небольшое и на нашем материале статистически недостоверное уменьшение численности действительно имеет место. Правда, нужно отметить, что оно не всегда сопровождается изменением численного соотношения полов. Так, при облучении самок на 14 день беременности наблюдается наибольшее снижение числа мышей в пометах при практическом равенстве количества самок и самцов. Известным аргументом в пользу дифференциальной гибели эмбрионов является то обстоятельство, что с увеличением дозы облучения не только не происходит усиления сдвига в соотношении полов, но имеет место возврат к нормальному соотношению. Это обстоятельство, отмеченное в работе Джоба и др., находит известное подтверждение в материалах, полученных Расселл. Анализируя возможные причины отсутствия преимущественного появления самцов в ее экспериментах <sup>(3)</sup>, мы обратили внимание на то, что Расселл при облучении эмбрионов мышей в возрасте 9—12 дней использовала относительно большие дозы воздействия (100 г и выше). В тех же случаях, когда исследовались меньшие дозы облучения, брались более ранние стадии развития эмбрионов <sup>(4)</sup>. Снятие эффекта с увеличением дозы трудно объяснить, исходя из гипотезы изменения направления развития пола. Вместе с тем, с точки зрения дифференциальной гибели одного из полов, при допущении порогового характера отличия уровня радиочувствительности эмбрионов самок и самцов, оно вполне понятно. Известным доводом в пользу гипотезы избирательной гибели эмбрионов одного пола могут также считаться факты, полученные в исследованиях Юста <sup>(5, 6)</sup> и Рейно и Фрилля <sup>(7)</sup>. Эти авторы показали, что кастрация (как хирургическая, так и лучевая) эмбрионов самок млекопитающих (кролик, мышь) практически не приводит к изменению развития вторично-половых признаков, тогда как кастрация эмбрионов самцов направляет развитие наружных гениталий по типу самки. Таким образом, лучевая стерилизация эмбрионов (если она имела место) должна была привести к морфологически устанавливаемому увеличению числа самок, а отнюдь не самцов.

Все аргументы, которые могут быть в настоящее время приведены в пользу гипотезы изменения направления развития пола, имеют косвенный характер и являются как бы доказательствами от противного. Так, если верна гипотеза дифференциальной гибели, то в тех случаях, когда облучение беременных самок приводило к рождению избыточного числа самцов, должна была наблюдаться отрицательная корреляция между численностью помета и долей в нем самцов. Вычисление соответствующих коэффициентов корреляций ( $r$ ) показало, что для контрольной серии  $r = +0,206 \pm \pm 0,096$ , тогда как для серии, в которой самки облучались на 11—12 сутки беременности,  $r = +0,001 \pm 0,121$ . Отсюда можно заключить, что полученные значения коэффициентов корреляции не подтверждают гипотезу дифференциальной гибели. Возможно, что на величину коэффициентов корреляций оказали достаточно сильное влияние какие-нибудь не контролируемые в эксперименте условия, мешавшие уловить на относительно небольшом материале интересующую нас зависимость.

Другим косвенным аргументом против предположения об избирательной гибели самок (и тем самым, в известной мере, в пользу гипотезы изменения направления развития пола) может считаться большая чувствительность не самок, а самцов к разнообразным неблагоприятным внешним условиям. Факты большей чувствительности самцов установлены в ряде работ при изучении самых различных объектов <sup>(8-11)</sup>. Так, в частности, для некото-



рых линий мышей показана бóльшая радиочувствительность самцов по сравнению с самками (<sup>12</sup>).

Для окончательного решения вопроса о том, какова причина, обуславливающая нарушения численного соотношения полов при  $\gamma$ -облучении эмбрионов, требуются дальнейшие исследования.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 V 1958

Институт биофизики  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Th. Torrey, Am. J. Anat., 76, 3 (1945). <sup>2</sup> T. T. Job, G. J. Leibold, H. A. Fitzmaurice, Am. J. Anat. 56, 97 (1935). <sup>3</sup> L. B. Russell, Ch. XIII в кн. Radiation Biology, 1954. <sup>4</sup> L. B. Russell, Proc. Soc., Exp. Biol. and Med., 95, 174 (1957). <sup>5</sup> A. Yost, Arch. Anat. Micr. et Morphol. Exp., 36, 271 (1947). <sup>6</sup> A. Yost, ibid., 39, 577 (1950). <sup>7</sup> A. Raynaud, M. Frilley, Ann. Endocrinol., 8, 400 (1947). <sup>8</sup> П. Г. Светлов, ДАН, 40, № 8 (1943). <sup>9</sup> П. Г. Светлов, ДАН, 41, № 9 (1943). <sup>10</sup> П. Г. Светлов, О. Чекановская, ДАН, 46, № 7 (1945). <sup>11</sup> Г. П. Короткова, И. В. Шиффер, ДАН, 71, № 2 (1950). <sup>12</sup> H. L. Abrams, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 76, 4 (1951).

М. Б. МАКОГОН, В. Е. ПАНИН, В. Ф. СУХОВАРОВ, Л. П. АБРАМЕЦ,  
А. Д. КОРОТАЕВ и Н. А. ЩЕРБАКОВА

## О РОЛИ ВНЕШНЕГО НАПРЯЖЕНИЯ В РАЗУПРОЧНЕНИИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 V 1958)

Известно, что в напряженном материале заметно ускоряется течение диффузионных процессов (<sup>1-6</sup>). В связи с тем, что процессы отдыха (разупрочнения) металла при его деформировании в значительной степени определяются диффузионными актами, внешние деформирующие напряжения должны оказывать стимулирующее воздействие на интенсивность упомянутых процессов.

Такое влияние внешнего напряжения на процессы разупрочнения было в действительности экспериментально установлено в (<sup>7-11</sup>). Однако во всех этих исследованиях эффект был получен в специфических условиях деформации (изменение скорости деформации (<sup>7</sup>), изменение схемы напряженного состояния (<sup>9-11</sup>), в условиях релаксации (<sup>8</sup>)). Представлялось поэтому целесообразным попытаться экспериментально установить наличие стимулирующего влияния внешнего напряжения на интенсивность отдыха непосредственно в процессе самой пластической деформации, а также исследовать влияние природы материала и условий деформирования (скорости, температуры) на величину указанного эффекта.

Материалом для исследования служила электролитическая медь и ее сплавы с Ni, Al (5; 10; 15 ат.%) и Zn (5 ат.%). Выбор материала позволил установить влияние изменения сил связи на данное явление.

Все образцы ( $d = 11,00 \pm 0,01$  мм,  $h = 7,00 \pm 0,01$  мм) деформировались сжатием до 30% при комнатной температуре со средней скоростью 4,3%/мин. Далее одна половина деформированных образцов подвергалась вторичному обжатию на 4—5% со скоростью  $\sim 0,05$  мм/мин при повышенных температурах, лежащих на относительно горизонтальном участке кривой рекристаллизации. Образцы меди и ее сплава с 5% Zn деформировались и при более высоких температурах. Другая половина образцов отжигалась при таких же температурно-временных условиях, в каких первая деформировалась, однако при этом образцы не подвергались никакому воздействию внешних напряжений. Температуры деформации в одном случае и отжига — в другом составляли: для меди 100; 150; 200; 225; 250; 300 и 350°; сплавов Cu—Ni 300; 350; 400; 450 и 500°; сплавов Cu—Zn 200; 250; 300; 350 и 450°; сплавов Cu—Al 250; 300; 350; 400 и 450°. Выбор высоких температур обработки образцов был обусловлен малой интенсивностью процессов отдыха исследуемых тугоплавких металлов и сплавов при комнатной температуре.

Так как одни образцы подвергались одновременному воздействию температуры и внешних напряжений, а другие — воздействию одной только температуры, то по их состоянию после указанных обработок можно было судить о характере влияния напряжений на интенсивность процессов разупрочнения. Характеристикой этого состояния служили сопротивления деформации образцов при комнатной температуре при их последующем обжатии со скоростью  $\sim 4$  %/мин до одной и той же небольшой степени деформации.

Кривые течения для одного из сплавов приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, разупрочнение под нагрузкой при повышенной температуре (кривая 2) происходит настолько интенсивно, что сопротивление деформации падает с ее увеличением. С ростом температуры деформации снижение сопротивления становится более заметным. При прочих равных условиях оно более резко выражено для сплавов систем Cu—Al, Cu—Zn, чем для сплавов системы Cu—Ni.

Весьма показательны данные последующего (третьего) обжатия (кривые 3, 4). Во всех случаях кривые третьего обжатия при комнатной температуре

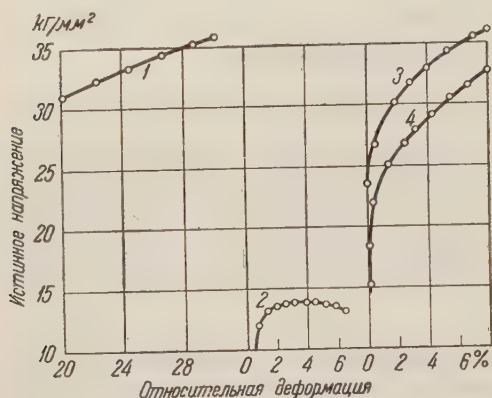


Рис. 1. Сжатие сплава Cu + 5% Ni. 1 — первичное сжатие, температура 20°; 2 — вторичное сжатие, температура 500°; 3 — сжатие при комнатной температуре после отжига при 500°; 4 — сжатие при комнатной температуре после вторичного обжатия при 500°

образцов, испытывавших только отжиг после холодной деформации (кривая 3), идут выше кривых обжатия образцов, испытывавших вместо отжига небольшую деформацию при температуре, равной температуре отжига первой партии образцов (кривая 4). Отсюда ясно, что пластическая деформация (или нагрузка) вызвала дополнительное разупрочнение. При больших деформациях кривые третьего обжатия двух указанных партий образцов сливаются в результате деформационного упрочнения. Поэтому эффект разупрочняющего действия нагрузки, вероятно, не может быть обнаружен методом твердости.

Для количественной оценки полученного эффекта были вычислены коэффициенты разупрочнения под нагрузкой, определяемые как отношение разности сопротивлений деформации при одинаковой степени третьего обжатия отожженных и деформированных при температуре отжига образцов к сопротивлению деформации отожженных образцов. В табл. 1 приведены такие коэффициенты для степени третьего обжатия  $\varepsilon = 5\%$  после отжига и после вторичного обжатия при температуре 350° для ряда исследованных сплавов.

Как видно из табл. 1, природа сплава не сказывается на значении коэффициента разупрочнения  $K$  при относительно малом содержании легирующего элемента (5%) и отчетливо проявляется при большей концентрации примеси в сплаве. Сплавы системы Cu—Al разупрочняются заметно интенсивнее, чем соответствующие сплавы системы Cu—Ni. При этом увеличение содержания алюминия в меди усиливает стимулирующее влияние внешнего напряжения, а увеличение содержания никеля, наоборот, уменьшает его.

Полученный результат находится в соответствии с изменением сил связи в исследуемых системах (12–14). При добавлении к меди никеля силы связи в системе возрастают, что способствует уменьшению интенсивности диффузионных процессов, а следовательно, и процессов разупрочнения. Добавка к меди алюминия и цинка, уменьшающих силы связи в решетке, оказывает меньшее влияние в этом направлении.

Сплавы меди с никелем подвергались вторичному обжатию при высоких температурах с двумя скоростями (0,05 и 0,005 мм/мин). Соответственно были различны и длительности отжига для параллельных образцов.

Уменьшение скорости вторичного обжатия, увеличивая время пребывания образца под нагрузкой, привело, как и следовало ожидать, к уве-



Таблица 1

Коэффициенты разупрочнения медных сплавов в процессе пластической деформации при температуре 350°. Начальная степень обжатия 30%. Скорость вторичной деформации ~0,05 мм/мин.

	Легирующая примесь						
	Zn 5%	Al 5%	Ni 5%	Al 10%	Ni 10%	Al 15%	Ni 15%
$\sigma_{отж}$ , кг/мм <sup>2</sup>	34,5	35,9	35,5	56,0	39,0	67,5	49,0
$\sigma_{деф}$ , кг/мм <sup>2</sup>	33,1	34,2	34,0	52,5	37,6	63,0	48,2
$K = \frac{\sigma_{отж} - \sigma_{деф}}{\sigma_{отж}} \cdot 100$	5	4	4	6	3	7	2

личению стимулирующего влияния внешнего напряжения на разупрочнение при деформации.

С увеличением температуры деформации (и отжига) стимулирующее влияние нагрузки на разупрочнение возрастает. Если определять этот эффект по принятой в данной работе методике, то с увеличением температуры он сначала возрастает, затем в интервале температур рекристаллизации падает, а при более высоких температурах становится даже отрицательным (рис. 2). В этом последнем случае в процессе отжига, по-видимому, успевают сняться все искажения, созданные предварительной деформацией при комнатной температуре (рекристаллизации), тогда как деформация при этих высоких температурах, наряду со снятием наклепа, вызывает образование новых искажений, более устойчивых и не снимающихся полностью в процессе деформации при данных условиях.

Полученные в работе данные могут служить экспериментальным доказательством существования разупрочнения при деформации и стимулирующего влияния внешнего напряжения на его интенсивность. Степень этого разупрочнения зависит от условий деформации (температура, скорость) и природы деформируемого сплава.

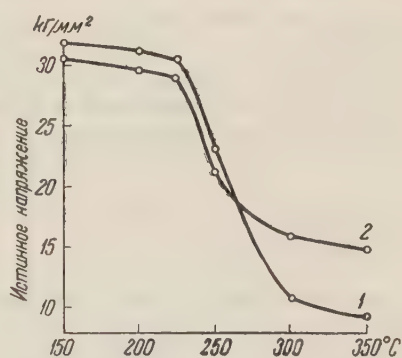


Рис. 2. Сопротивление деформации меди при третьем сжатии при комнатной температуре (до  $\epsilon=2\%$ ) в зависимости от температуры отжига и температуры вторичной деформации. 1 — наклеп при комнатной температуре, последующий отжиг; 2 — наклеп при комнатной температуре, последующая высокотемпературная деформация на 4–5%

Сибирский физико-технический  
научно-исследовательский институт  
при Томском государственном университете  
им. В. В. Куйбышева

Поступило  
29 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Т. Конобеевский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1209 (1937).
- <sup>2</sup> С. О. Цобкалло, В. В. Латш, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 373 (1953).
- <sup>3</sup> В. Н. Данилов, ЖТФ, 25, в. 5 (1955). <sup>4</sup> С. З. Бокштейн, С. Т. Кишкин и др., Зав. лаб., № 4, (1955). <sup>5</sup> M. J. Druyvesteyn, C. W. Berghout, Phys. Rev., 102, № 6, 1786 (1956). <sup>6</sup> И. Я. Дехтяр, В. С. Михайленков, Тез. докл. 11 научно-техн. сессии по жаропрочн. сплавам, 1957, стр. 18. <sup>7</sup> Г. И. Карпов, Тр. Сибирск. физ.-техн. инст., в. 24, 125 (1947). <sup>8</sup> Л. И. Васильев, ЖТФ, 20, в. 5 (1950). <sup>9</sup> Л. И. Васильев, ЖТФ, 20, в. 4 (1950). <sup>10</sup> М. Б. Макогон, М. Л. Легкова, А. К. Табатарович, Сборн. Исследования по физике твердого тела, М., 1957. <sup>11</sup> В. Н. Жданова, Сборн. Исследования по физике твердого тела, М., 1957. <sup>12</sup> A. D Smith, J. Inst. Metals, 80, 477 (1952). <sup>13</sup> В. И. Иверонова, З. И. Кузьмина и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 15, в. 1, 44 (1951). <sup>14</sup> Б. М. Ровинский, ЖЭТФ, 8, 84 (1938).

Член-корреспондент АН СССР И. А. ОДИНГ и В. Н. ГЕМИНОВ

## НОВАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ

Работами (<sup>1-6</sup>) и др. была показана непригодность степенной зависимости длительной прочности

$$t = B\sigma^{-\beta'} \quad (1)$$

и был предложен экспоненциальный закон

$$t = A'e^{-\alpha'\sigma}. \quad (2)$$

В работах (<sup>3-6</sup>) указывалось также на приближенность экспоненциальной зависимости и ее применимость лишь при соблюдении условия  $\alpha'\sigma > 1,6$ .

На основе концепции повреждаемости металла при его службе, исходящей из дислокационной теории, в работах (<sup>5, 6</sup>) было выведено следующее уравнение длительной прочности:

$$t = A / \text{sh } \alpha\sigma \cdot \text{sh } \beta\sigma. \quad (3)$$

Здесь и далее  $t$  — срок службы;  $\sigma$  — напряжение;  $\alpha'$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ ,  $A'$ ,  $B$ ,  $A$  — коэффициенты.

В металле при его службе под напряжением накапливаются порождаемые движущимися дислокациями вакансии, затем коагулирующие в микропоры и микротрещины, приводящие, в конечном итоге, металл к разрушению. Было показано, что число накопившихся вакансий

$$N_{\text{н}} = t^{m'} v_p = t^{m'} A_2 \text{sh } \alpha\sigma,$$

где  $v_p$  — скорость ползучести,  $m'$  — коэффициент. Приравнявая  $N_{\text{н}}$  числу вакансий  $N_p$ , приводящему металл к разрушению,

$$N_{\text{н}} = N_p = A_1 / \text{sh } \beta\sigma,$$

легко прийти к уравнению (3).

Когда одновременно  $\alpha\sigma > 1,6$  и  $\beta\sigma > 1,6$ , уравнение (3) превращается в уравнение (2).

Однако анализ экспериментальных данных показывает, что уравнение (3) дает при малых напряжениях, когда оно не может быть заменено уравнением (2), заниженные значения срока службы металла. К этому же приводит и более тщательный теоретический анализ процесса повреждаемости металла.

Уравнение (3) отображает (через коэффициент  $\alpha$ ) только процесс накопления вакансий, но в этом уравнении процесс не детализируется и не принимаются во внимание противодействующие накоплению вакансий факторы, а последние должны играть значительную роль при малых напряжениях (при больших сроках службы).

Статистически распределенные по телу зерна (рассеянные) вакансии являются скорее потенциальными, чем непосредственными источниками разрушения металла, и приводят к резкому снижению прочности лишь собравшись в колонии.<sup>1</sup>

Наиболее благоприятными объемами для собирания колоний вакансий являются объемы металла, расположенные у поверхностей раздела. Этими поверхностями являются границы зерен и блоков, плоскости скольжения, границы двойников, поверхности микропор и микротрещин. Поверхности вторичных фаз (фаз старения), газовые и неметаллические включения также

следует отнести к поверхностям раздела. Во всех этих местах следует ожидать наибольших величин и градиентов напряжений и, следовательно, скопление и осаждение вакансий здесь будут наибольшими.

Одновременно с накоплением рассеянных вакансий и с ростом размеров их колоний за счет притока вакансий идет противоположно направленный процесс уменьшения размеров их колоний за счет аннигиляции вакансий при встрече с блуждающими (под действием самодиффузионных явлений) атомами и за счет осаждения этих атомов на поверхности колоний вакансий. Очевидно, разрастание колоний вакансий возможно лишь при преобладании процесса притока вакансий над процессом притока атомов. С уменьшением  $\sigma$  число образующихся в единицу времени вакансий уменьшается, а интенсивность процесса аннигиляции вакансий не зависит от  $\sigma$ . Тогда при определенных условиях эти процессы должны балансироваться, и процессы осаждения и коагуляции вакансий должны прекратиться (если даже ползучесть и имеет при этом место); таким образом, мы приходим к выводу о возможном существовании физического предела длительности прочности.

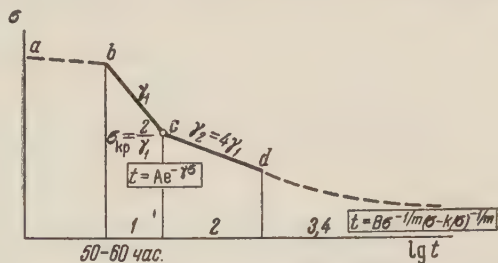


Рис. 1. Схема кривой длительной прочности

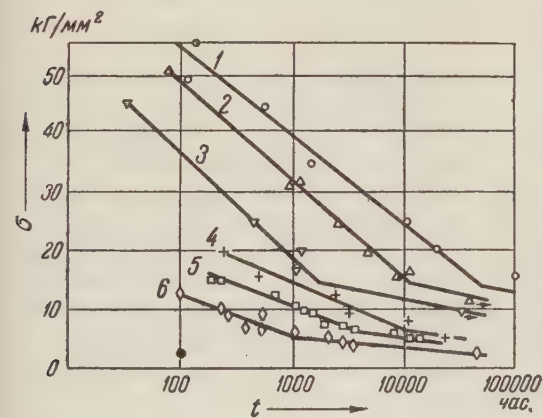


Рис. 2. Кривые длительной прочности некоторых сталей. Перелом соответствует условию  $\gamma_1\sigma = 2$ ,  $\gamma_2 = 4\gamma_1$ . 1 —  $\gamma_1 = 0,15$ ,  $560^\circ$ , 0,3% С, 1,61% Cr, 1,53% Ni, 1,28% Mo, 0,1% Nb; 2 —  $\gamma_1 = 0,14$ ,  $500^\circ$ , 0,18% С, 0,13% Cr, 4,8% Mo, 0,16% V, 1,6% W; 3 —  $\gamma_1 = 0,13$ ,  $500^\circ$ , 0,12% С, 2,4% Cr, 0,17% Ni; 4 —  $\gamma_1 = 0,31$ ,  $650^\circ$ , 16,6% Cr, 10,7% Ni, 0,1% Mo, 0,04% Co; 5 —  $\gamma_1 = 0,33$ ,  $730^\circ$ , 24,8% Cr, 21% Ni, 0,1% Mo; 6 —  $\gamma_1 = 0,37$ ,  $730^\circ$ , 14,9% Cr, 13,4% Ni, 2,39% Mo

С формальной стороны описанные процессы проявляются в уменьшении эффективности действия приложенного напряжения. Из-за сложности протекающих процессов точное их описание в настоящее время затруднительно. Поэтому в первом приближении примем, что действие препятствующих осаждению вакансий факторов обратно пропорционально действующему напряжению. Тогда уравнение (3) превращается в

$$t^m = A_1 / \text{sh} [\alpha (\sigma - k/\sigma)] \cdot \text{sh} \beta \sigma. \quad (4)$$

Полученное уравнение слишком сложно для практического использования. Его можно, однако, значительно упростить, заменив отдельные участки описываемой им кривой более простыми выражениями, т. е. заменив непрерывную функцию кусочной. Для такой замены следует иметь в виду, что при величине аргумента более 1,6 гиперболический синус с большой точностью заменяется экспонентой, а при величине аргумента менее 1,1 — самим аргументом. Тогда, полагая  $\alpha < \beta$  и имея в виду, что при больших напряжениях  $\sigma \gg k/\sigma$ , можно выделить ряд участков кривой (рис. 1).

Участки 1 (bc) и 2 (cd) можно с достаточно хорошим приближением заменить экспонентами  $t = Ae^{-\gamma_1\sigma}$ , на участке 3 такая замена уже не может



быть оправдана, ибо кривая на этом участке асимптотически приближается к пределу длительной прочности  $\sigma = k/\sigma$  при  $t \rightarrow \infty$ .

$$1. \alpha\sigma > 1,6 \div 1,1, \beta\sigma > 1,6 \div 1,1, \sigma \gg k/\sigma$$

$$t \approx Ae^{-\alpha\sigma/m} e^{-\beta\sigma/m} = Ae^{-\frac{\alpha+\beta}{m}\sigma} = Ae^{-\gamma_1\sigma}.$$

$$2. \alpha\sigma < 1,6 \div 1,1, \beta\sigma > 1,6 \div 1,1, \sigma \gg k/\sigma$$

$$t = A(\alpha\sigma)^{-1/m} e^{-\beta\sigma/m} \approx Ae^{-\gamma_2\sigma}.$$

$$3. \beta\sigma < 1,6 \div 1,1, \sigma \rightarrow k/\sigma$$

$$t = A(\sigma - k/\sigma)^{-1/m} \sigma^{-1/m} (\alpha\beta)^{-1/m} = C(\sigma^2 - k)^{-n}.$$

$$4. \sigma \leq k/\sigma$$

$$t = \infty.$$

Очевидно, определение всех коэффициентов по одному только 1-му участку кривой невозможно. Анализ 130 кривых длительной прочности,

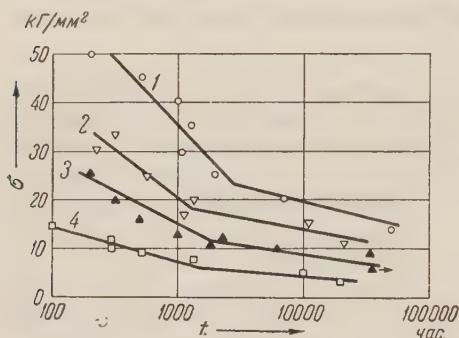


Рис. 3. Кривые длительной прочности некоторых сталей. Перелом соответствует условию  $\gamma_1\sigma = 2$ ,  $\gamma_2 = 4\gamma_1$ . 1 —  $\gamma_1 = 0,084$ ,  $500^\circ$ , 0,2% C, 2,58% Cr, 0,2% V, 0,48% W; 2 —  $\gamma_1 = 0,11$ ,  $530^\circ$ , 0,19% C, 0,25% Cr, 0,77% Mo, 0,29% V; 3 —  $\gamma_1 = 0,18$ ,  $550^\circ$ , 0,19% C, 1,32% Cr, 0,32% Ni, 0,59% V; 4 —  $\gamma_1 = 0,30$ ,  $700^\circ$ , 16,6% Cr, 10,7% Ni, 0,04% Co

их термообработки и температуры испытания, переход от 1-го участка *bc* ко 2-му *cd* (перелом) происходит при  $\gamma_1\sigma \approx 2$ , а наклон 2-го участка кривой к оси времени *t* в 4 раза меньше наклона 1-го участка, т. е.  $\gamma_2 \approx 4\gamma_1$ . Условие  $\gamma_1\sigma = 2$  соответствует в различных случаях срокам службы металла от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч часов (в последнем случае перелом в пределах обозримого участка кривой длительной прочности не наблюдается). Из 130 проанализированных нами кривых 21 имеют перелом в пределах экспериментального участка. В других случаях зависимость длительной прочности на всем протяжении экспериментального участка прямолинейна, в полном соответствии с указанным условием  $\gamma_1\sigma_{кр} = 2$ . На рис. 2, 3 и 4

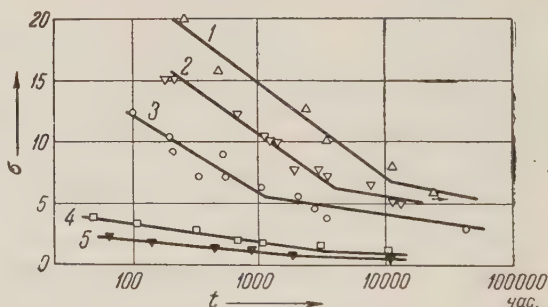


Рис. 4. Кривые длительной прочности некоторых сталей. Перелом соответствует условию  $\gamma_1\sigma = 2$ ,  $\gamma_2 = 4\gamma_1$ . 1 —  $\gamma_1 = 0,31$ ,  $650^\circ$ , 18% Cr, 8% Ni; 2 —  $\gamma_1 = 0,33$ ,  $700^\circ$ , Cr — Co — Ti; 3 —  $\gamma_1 = 0,37$ ,  $700^\circ$ , 16,6% Cr, 10,7% Ni; 4 —  $\gamma_1 = 1,65$ ,  $730^\circ$ , 17,3% Cr, 12,4% Ni, 0,75% Nb/Ta; 5 —  $\gamma_1 = 2,3$ ,  $650^\circ$ , 0,08% C, 2,26% Mo, 1,04% W

Полученные соотношения приводят к весьма простому способу экстраполяции. На основе экспериментальных данных находится направление 1-го участка кривой ( $\gamma_1 = 2, 3 \lg(t_2/t_1)/(\sigma_1 - \sigma_2)$ ), затем расчетом определяются точка перегиба ( $\sigma_{кр} = 2/\gamma_1$ ) и направление 2-го участка ( $\gamma_2 = 4\gamma_1$ ). Для построения 1-го участка кривой длительной прочности в случае экстраполяции на сроки службы до 100 000 час. и более можно рекомендовать интервал времени от 50—60 час. до 1000 час. При меньших сроках службы наклон кривой к оси часто резко уменьшается и закономерность этого начального участка (*ab* на рис. 1) пока выяснить не удалось.

Постоянство соотношений  $\gamma_1\sigma_{кр} = 2$  и  $\gamma_2/\gamma_1 = 4$  для всех сталей можно объяснить тем, что различные составляющие процесса разрушения металла определяются общими дислокационными механизмами и потому имеют для данной решетки приблизительно постоянную величину. Легирование и термообработка меняют одновременно общий уровень интенсивности всех этих процессов, но не их относительную интенсивность.

Таким образом, определяющей характеристикой поведения сплава должна быть его основа. Это подтверждается анализом кривых длительной прочности сплавов нимоник<sup>(15)</sup>; хотя число этих кривых недостаточно для дачи уверенных окончательных рекомендаций, они хорошо удовлетворяют соотношениям  $\gamma_2/\gamma_1 = 2$  и  $\gamma_1\sigma_{кр} = 2,5$  (и не удовлетворяют значениям этих соотношений, найденным для сталей).

Поступило  
5 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, 23, 10 (1953). <sup>2</sup> С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ДАН, 101, № 2 (1955). <sup>3</sup> И. А. Одинг, В. С. Иванова, Теплоэнергетика, № 1 (1955). <sup>4</sup> В. С. Иванова, Теплоэнергетика, № 1 (1956). <sup>5</sup> В. В. Бурдукский, И. А. Одинг, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1956). <sup>6</sup> I. A. Od ing, W. W. Burduk ski, Verformung und Fließen des Festkörpers, Kolloquium, Madrid, 1956. <sup>7</sup> W. Stauffer, W. Keller, Schweiz Arch., № 8 (1953). <sup>8</sup> A. Thum, K. Richard, Schweiz. Arch., № 2 (1957). <sup>9</sup> ASTM, Spec. Publ., № 151 (1953). <sup>10</sup> A. Graham, K. F. A. Wallis, J Iron and Steel Inst., Febr. (1955). <sup>11</sup> E. Theis, Stahl u. Eisen, 71, № 12 (1951). <sup>12</sup> A. Thum, K. Richard, Arch. f. Eisenhüttenwesen, 7/8 (1949). <sup>13</sup> Arch. f. Eisenhüttenwesen, 5/6 (1957). <sup>14</sup> Arch. f. Eisenhüttenwesen, 11 (1957). <sup>15</sup> W. Betteridge, J. Iron and Steel Inst., № 5 (1958).





Академик А. А. БАЛАНДИН, Е. И. КАРПЕЙСКАЯ и А. А. ТОЛСТОПЯТОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РЕНИЕМ

В последнее время уделяется все больше внимания изучению и применению рения. В этой связи имеет большое значение выяснение его каталитических свойств.

Мы распространили на рений исследования по каталитической дегидрогенизации, проводящиеся в нашей лаборатории (обзор см. <sup>(1)</sup>). Согласно мультиплетной теории катализа для дегидрогенизации секстетного типа необходимо <sup>(2)</sup>, чтобы катализатор имел решетку типа А1 или А3 и атомный радиус  $r$  в пределах 1,22—1,39 Å. Впоследствии стало известно, что металлический рений имеет решетку А3 и атомный радиус 1,368 Å. Таким образом, для него выполняются указанные выше требования и, следовательно, согласно теории, он должен являться катализатором дегидрогенизации шестичленных углеводородов. Структура и атомный радиус рения удовлетворяют также принципу сохранения валентного угла мультиплетной теории <sup>(3,4)</sup>; поэтому рений может также служить катализатором дегидрогенизации углеводородов и спиртов по дублетному механизму.

Экспериментально каталитические свойства рения исследовались еще недостаточно. М. С. Платонов и его сотрудники <sup>(5)</sup> установили, что рений является активным катализатором дегидрогенизации спиртов, причем, как правило, процесс протекает без побочных реакций. По активности рений не уступает меди. Однако оптимальная температура дегидрогенизации для рения по данным Платонова (400—450°) лежит на 100—150° выше, чем для Cu <sup>(6)</sup>, Fe, Co и Ni <sup>(7)</sup>. Платонов впервые нашел, что рений способен катализировать дегидрогенизацию циклогексана <sup>(8)</sup> и этим подтвердил предсказание мультиплетной теории. Однако экспериментальные подробности и метод приготовления катализатора остались неизвестными. Поэтому требовалось провести более подробное исследование.

В настоящей работе показано, что рений, нанесенный на уголь, является активным катализатором дегидрогенизации циклогексана и его гомологов, кумола и дегидроциклизации *n*-гептана. На полученных нами рениевых катализаторах идет также дегидрогенизация спиртов в интервале температур 120—300° и превращение бутандиола-1,4 в  $\gamma$ -бутиролактон.

### Экспериментальная часть

**Катализаторы.** Рениевые катализаторы готовились нами по методу, разработанному в результате специального исследования, в котором изучались разные способы приготовления и разные носители. Рений наносился на активированный уголь либо в виде перрената аммония (из водного раствора), либо в виде комплекса рениевого ангидрида с диоксаном  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot x\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  <sup>(9)</sup> (из раствора в абсолютном метаноле). Пропитанный тем или

иным раствором уголь загружался в каталитическую трубку и обрабатывался водородом при медленном повышении температуры до 500°. Восстановление проводилось в течение 4—5 час. Как было установлено, наиболее активный катализатор содержит около 30 вес. % Re.

Вещества, проводившиеся над катализатором, имели константы, соответствующие литературным.

Дегидрогенизация углеводородов. Катализатор, приготовленный из  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , при дегидрогенизации циклогексана оказался менее активным и менее устойчивым, чем катализатор, полученный диоксановым способом. Первый катализатор проводит дегидрогенизацию циклогексана при 350—450°, энергия активации 12,8 ккал/моль, катализатор кроме бензола содержит 1—1,5 % циклогексана; второй вызывает дегидрогенизацию циклогексана в интервале температур 250—350°, причем энергия активации 7,8 ккал/моль, катализатор не содержит циклогексана. На катализаторе, полученном диоксановым путем, нами проводилась дегидрогенизация метилциклогексана и этилциклогексана. Как показывают табл. 1—3, скорость дегидрогенизации углеводорода уменьшается, а энергия активации увеличивается с увеличением молекулярного веса углеводорода, причем гомологическая разность составляет ~ 2,5 ккал/моль.

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана. Re—C. Объем катализатора 10 мл. Скорость подачи 0,2 мл/мин. Энергия активации  $E = 7,8$  ккал/моль; средн.  $k_0 = 1,7 \cdot 10^4$

Т-ра, °C	m *	m, выч.	Анализ газа, об. емн. %		$\frac{E}{\lg k_0}$
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
246	0,98	0,90	88,6	11,4	2,40
272	1,35	1,29	90,0	10,0	2,40
281	1,49	1,45	88,0	12,0	2,41
284	1,50	1,48	88,2	11,8	2,46
341	2,70	2,82	86,4	13,6	2,44

\* m — количество газа в мл НТД, выделяющееся в 1 мин. на 1 мл катализатора.

Процесс дегидрогенизации углеводородов на обоих катализаторах сопровождается крекингом гексаметиленового кольца, о чем свидетельствует наличие метана в газообразных продуктах реакции.

Дегидрогенизация спиртов изучалась на катализаторе, полученном из диоксанового комплекса. Дегидрогенизация вторичных спиртов (изопропилового и втор.-бутилового) протекает практически

Таблица 2

Дегидрогенизация метилциклогексана. Re—C. Объем катализатора 10 мл. Скорость подачи 0,2 мл/мин.;  $E = 10,3$  ккал/моль; средн.  $k_0 = 8,7 \cdot 10^3$

Т-ра °C	m	Анализ газа, объемн. %		$\frac{E}{\lg k_0}$
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
267	0,59	92,4	7,6	2,62
285	0,81	88,4	11,6	2,61
302	1,08	84,2	15,8	2,61
316	1,31	52,5	17,5	2,61

Таблица 3

Дегидрогенизация этилциклогексана. Re—C. Объем катализатора 10 мл. Скорость подачи 0,1 мл/мин;  $E = 12,6$  ккал/моль; средн.  $k_0 = 3,5 \cdot 10^4$

Т-ра, °C	m	Анализ газа, объемн. %		$\frac{E}{\lg k_0}$
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
286	0,39	91,3	8,7	2,78
322	0,80	90,0	10,0	2,77
399	1,11	86,0	14,0	2,77
388	2,23	77,7	2,23	2,79

без побочных реакций, если не считать некоторого разложения получающегося кетона, дающего небольшие количества предельных углеводородов (1—8%) в газе. Превращение изопропилового спирта в ацетон при температурах 150—200° идет с выходами, близкими к термодинамически возможному. Энергии активации дегидрогенизации изопропилового и втор.-бутилового спиртов равны соответственно 4,8 и 6,5 ккал/моль. Дегидрогенизация пер-

вичных спиртов: этилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового протекает несколько труднее. Процесс осложняется образованием сложного эфира и декарбонилированием образующегося альдегида. Энергии активации для этилового, *n*-пропилового и *n*-бутилового спиртов равны соответственно 7,8, 9,5 и 11,7 ккал/моль.

Из полученных данных видно, что скорость дегидрогенизации спиртов и энергия активации зависят от строения спиртов. При переходе от первичного спирта к изомерному вторичному энергия активации уменьшается приблизительно на 5 ккал/моль. Кроме того, с увеличением молекулярного веса спирта скорость процесса несколько уменьшается, а энергия активации увеличивается, причем гомологическая разность составляет приблизительно 2 ккал/моль.

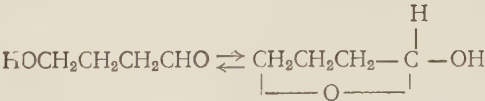
Дегидрогенизация бутандиола-1,4 приводит к образованию  $\gamma$ -бутиролактона и  $\gamma$ -оксимасляного альдегида. Янтарный альдегид в катализате обнаружить не удалось. Результаты опытов представлены в табл. 4. Энергия активации процесса образования  $\gamma$ -бутиролактона равна 11,5 ккал/моль, что совпадает с энергией активации *n*-бутилового спирта.

Таблица 4

Дегидрогенизация бутандиола-1,4. Re—К. Объем катализатора 10 мл. Скорость подачи 0,1 мл/мин.

Т-ра, °С	Колич. газа, мл/мин	Анализ газа, объемн. %					Катализат, вес. %	
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	непре- дельн.	CH <sub>4</sub>	бутиро- лактон	оксисаль- дегид
233	9,99	100	—	—	—	—	11,9	16,5
252	11,60	—	—	—	—	—	16,8	14,9
261	16,20	91,0	0,8	2,4	2,9	2,9	22,5	15,4
297	22,87	92	1,4	1,8	2,2	2,6	36,2	14,1
306	24,61	85,7	—	2,8	3,2	8,3	46,3	10,3

Это дает возможность предположить, что лимитирующей стадией процесса является отщепление одной молекулы водорода от 1,4-бутандиола с образованием  $\gamma$ -оксимасляного альдегида. С другой стороны, известно, что оксисальдегиды находятся в таутомерном равновесии с циклическими полуацетальными формами <sup>(10)</sup>:



Дегидрогенизация такой циклической формы должна идти очень легко и прямо приводить к бутиролактону.

С целью проверить это предположение мы синтезировали  $\gamma$ -оксимасляный альдегид <sup>(12)</sup> и янтарный альдегид <sup>(13)</sup> и изучили их превращения на рениевом катализаторе. Оказалось, что  $\gamma$ -оксимасляный альдегид легко превращается в  $\gamma$ -бутиролактон, причем процент превращения, равный 40—48 %, мало зависит от температуры в интервале 230—300°, что говорит о малой энергии активации этого процесса. В продуктах превращения янтарный альдегид не был обнаружен. Янтарный альдегид при пропускании над рениевым катализатором не дает бутиролактона. Основная масса его проходит неизменной, часть превращается в продукты конденсации. Реппе <sup>(13)</sup> получал практически важный  $\gamma$ -бутиролактон дегидрогенизацией 1,4-бутандиола над Си и считал, что реакция проходит через янтарный альдегид. В противоположность предположению Реппе, в настоящей работе показано, что промежуточным продуктом превращения 1,4-бутанди-

ола в  $\gamma$ -бутиролактон является  $\gamma$ -оксимасляный альдегид, а не янтарный альдегид, причем образование первого является лимитирующей стадией процесса.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило<sup>1</sup>  
16 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, ЖФХ, 31, 745 (1957). <sup>2</sup> А. А. Баландин, ЖРФХО, ч. хим., 61, 909 (1929). <sup>3</sup> А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус, ДАН, 49, 15 (1946). <sup>4</sup> А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, 175, 97 (1956). <sup>5</sup> М. С. Платонов с сотр., ЖОХ, 5, 1059 (1935); 6, 855 (1936); 7, 776, 778, 1361, 1803, 2895 (1937); 11, 590 (1941). <sup>6</sup> А. А. Баландин, П. Тетени, ДАН, 113, 1090 (1957). <sup>7</sup> А. А. Баландин, П. Тетени, ДАН, 115, 727 (1957). <sup>8</sup> М. С. Платонов, Тез. докл. на конференции по гетерогенному катализу, М., 1940, стр. 35. <sup>9</sup> Неорганические синтезы, сборн. 3, ИЛ, 1952, стр. 174. <sup>10</sup> C. D. Hurd, W. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc., 74, 5324 (1952). <sup>11</sup> R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. Chim. France, 197 (1948). <sup>12</sup> J. Fakstorp, D. Raleigh, L. E. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., 72, 869 (1950). <sup>13</sup> W. Rerpe, Chem. Ing. Techn., 22, 361, 437, 527 (1950).



М. Г. ГОНИКБЕРГ и А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 IV 1958)

Имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о значительном ускорении пространственно затрудненных реакций с повышением давления. Так, при 23 000 атм. и 300° за 3 часа был полностью заподимеризован тетраметилэтилен, в то время как при той же температуре и давлении 200 атм. его удалось заподимеризовать за 50 час. всего на 20% <sup>(1)</sup>. Давление сильно ускоряет также термические превращения тетрахлорэтилена при 300° с образованием гексахлорбутадиена и гексахлорэтана <sup>(2)</sup>. В обоих указанных случаях наблюдаемое ускорение реакции давлением лишь в малой степени связано с ростом концентраций исходных веществ; определяющим фактором здесь является увеличение константы скорости реакции с повышением давления.

Согласно теории переходного состояния, изменение константы скорости реакции с давлением определяется величиной изменения объема при образовании активированного комплекса ( $\Delta v^\ddagger$ ) <sup>(3)</sup>:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}. \quad (1)$$

Очевидно, что важным слагаемым величины  $\Delta v^\ddagger$  является изменение объема самих реагирующих молекул при образовании активированного комплекса ( $\Delta v_{\text{мол}}^\ddagger$ ); наряду с этим заметную роль могут играть и иные объемные эффекты, в частности изменение объема растворителя (если реакция проводится в растворе) в результате различной сольватированности реагирующих молекул и активированного комплекса ( $\Delta v_{\text{сольв}}^\ddagger$ ). В настоящей работе будут рассмотрены только величины  $\Delta v_{\text{мол}}^\ddagger$ . При этом мы ограничимся рассмотрением реакций Меншуткина, для которых можно с достаточной уверенностью воспользоваться определенной геометрической моделью переходного состояния. Наряду с этим следует отметить, что именно реакции Меншуткина послужили объектом ряда кинетических исследований при высоких давлениях.

Отвлекаясь от возможного участия растворителя в реакциях Меншуткина <sup>(4)</sup>, мы будем исходить из представления о строении активированного комплекса, показанном на схеме (рис. 1) <sup>(5)</sup>. Согласно этой схеме, связи C—R', C—R'' и C—R''' лежат в одной плоскости. Что касается связей N—C (или N—H) в амине, то их расположение относительно плоскости, проходящей через атом азота и параллельной плоскости CR<sub>3</sub>, зависит от строения молекулы амина. Так, если в амине азот связан с алкильными радикалами или атомами водорода, то эти связи расположены пирамидально (с углами между ними 108°). Если радикалом является фенильное ядро, то связи N—C в молекуле амина лежат в одной плоскости, которая, по нашему предположению, параллельна плоскости CR<sub>3</sub>. Наконец, для комплекса с пиридином наиболее вероятно, что кольцо пиридина расположено перпендикулярно плоскости CR<sub>3</sub>.

Расстояние N...C в активированном комплексе мы принимаем равным длине валентной связи N—C (1,5 Å), хотя не исключена возможность (см. (')), что оно в действительности несколько больше. Сближение атомов N и C на такое расстояние само по себе обуславливает уменьшение объема активированного комплекса по сравнению с объемами реагирующих молекул на 8,4 Å<sup>3</sup>, т. е. на 5 см<sup>3</sup>/моль для всех реакций Меншуткина\*. Однако наряду с этим объемным эффектом при образовании активированного комплекса возникают дополнительные сжатия, так как взаимное приближение двух изображенных на рис. 1 плоскостей на расстояние 1,5 Å приводит к тому, что расстояния между некоторыми валентно не связанными атомами становятся меньше суммы их межмолекулярных радиусов (образующуюся при реакции новую связь, в нашем случае N—C, мы считаем валентной связью).

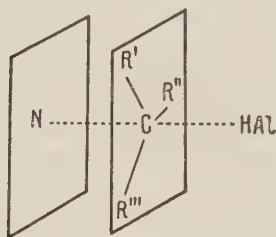


Рис. 1. Схема строения активированного комплекса в реакциях Меншуткина

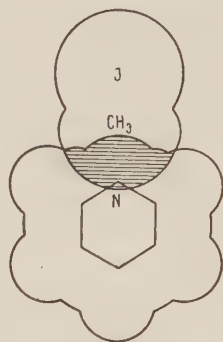


Рис. 2. Активированный комплекс в реакции пиридина с йодистым метилом. Сжатие заштриховано

Эти дополнительные сжатия характеризуют (хотя, конечно, не полностью) пространственную затрудненность реакции. При таком рассмотрении оказывается, что реакции Меншуткина являются в большей или меньшей степени пространственно затрудненными.

Реакции с пиридином. В молекуле пиридина только атом азота лежит в плоскости, параллельной плоскости CR'R'' и перпендикулярной к ядру (рис. 2). Два «орто»-водорода не достигают этой плоскости (на ~0,2 Å), а два «орто»-углерода — на 0,7 Å. При реакции с йодистым метилом возникает сжатие между атомом азота и тремя атомами водорода (1,85 Å), между одним атомом Н в CH<sub>3</sub>J и атомом Н в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (1,7 Å вместо 2,4 Å), а также между атомами С в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N и атомами Н в CH<sub>3</sub>J. Сумма этих сжатий равна 6,7 Å<sup>3</sup>, т. е. 4 см<sup>3</sup>/моль;  $\Delta v_{\text{мол}}^+ = -9 \text{ см}^3/\text{моль}^{**}$ .

При реакции с йодистым этилом одно сжатие N...H заменяется на N...CH<sub>3</sub> (2,15 Å вместо 3,6 Å) и возрастают взаимодействия с «орто»-углеродами;  $\Delta v_{\text{мол}}^+ = -14 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

С дальнейшим увеличением числа углеродных атомов в нормальной цепочке галоидного алкила величина  $\Delta v_{\text{мол}}^+$  не изменяется.

При реакции с йодистым изопропилом появляются два сжатия N...CH<sub>3</sub> и несколько изменяется характер взаимодействия с «орто»-углеродами;  $\Delta v_{\text{мол}}^+ = -19 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Реакции с триметиламином. Рассмотрим реакцию триметил-

\* Здесь и в дальнейшем мы пользуемся для расчетов сжатия при образовании активированного комплек. а следующими значениями межмолекулярных радиусов (?): R<sub>H</sub> = 1,2 Å; R<sub>N</sub> = 1,6 Å; R<sub>C</sub> = 1,8 Å; R<sub>CH<sub>3</sub></sub> = 2,0 Å. Длины связей C—H и C—C принимаются равными соответственно 1,1 и 1,55 Å.

\*\* С учетом сжатия при образовании связи C—N (см. выше).

амин с йодистым изопропилом. Наиболее предпочтительное взаимное расположение плоскости  $CR_3$  и пирамиды  $N(CH_3)_3$  изображено схемой на рис. 3а (вид вдоль связи  $C-J$ ).

В активированном комплексе возникнут: сжатие  $N...H$  (1,85 Å), два сжатия  $N...CH_3$  (2,15 Å), два сжатия  $CH_3...H$  (2,6 Å) и четыре сжатия  $CH_3...CH_3$  (2,7 Å). Вычисленное значение  $\Delta v_{\text{мол}}^*$  равно — 24 см<sup>3</sup>/моль, т. е. больше, чем при реакции йодистого изопропила с пиридином. Это значение не изменяется при замене триметиламина на триэтиламин.

Реакции с диметиланилином. В свободной молекуле диметиланилина плоскость фенильного ядра выведена из плоскости

$$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

вследствие стерических взаимодействий двух «орто»-водородов с метильными группами. При вступлении в активированный комплекс фенильное ядро

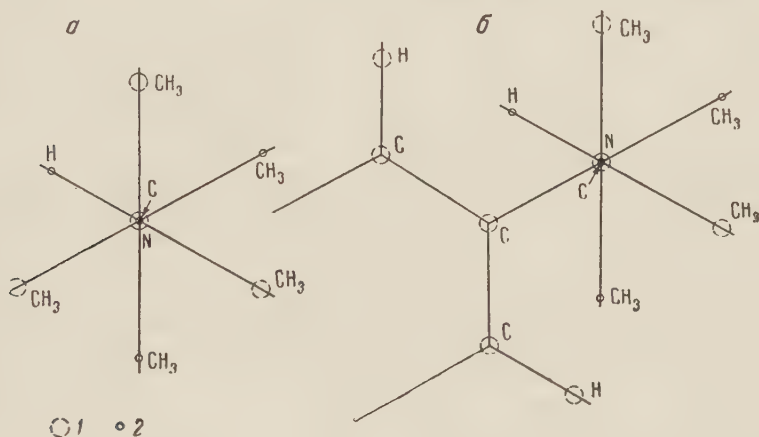


Рис. 3. Схема строения активированного комплекса (вид вдоль связи  $C-J$ ) в реакциях: а — триметиламин + йодистый изопропил, б — диметиланилин + йодистый изопропил; 1 — центры атомов амина, 2 — центры атомов галоидного алкила

повернется таким образом, что все атомы углерода попадут в одну плоскость. При этом повороте возникнут два сокращенных расстояния (внутри молекулы)  $CH_3...H$ , равные 2,5 Å, что приведет к незначительному сокращению объема.

Взаимное расположение приближающихся плоскостей при реакции диметиланилина с йодистым изопропилом изображено на рис. 3б (вид со стороны атома J). В активированном комплексе возникают следующие сжатия: одно  $N...H$  (1,85 Å), два  $N...CH_3$  (2,15 Å), одно  $H...H$  (2,1 Å), два  $H...C$  (1,9 и 2,1 Å), два  $CH_3...H$  (1,8 и 2,0 Å), два  $CH_3...C$  (2,0 и 2,1 Å), три  $CH_3...CH_3$  (2,1 Å). Значение  $\Delta v_{\text{мол}}^*$  для этой реакции равно — 44 см<sup>3</sup>/моль.

При реакции диметиланилина с йодистым метилом и йодистым этилом значения  $\Delta v_{\text{мол}}^*$  равны соответственно — 19 и — 29 см<sup>3</sup>/моль.

Замена «орто»-водорода в молекуле диметиланилина на метильную группу приводит к некоторому увеличению ( $-\Delta v_{\text{мол}}^*$ ) для реакции с йодистым метилом (до 22 см<sup>3</sup>/моль).

Таким образом, вычисленные по изложенной выше схеме значения ( $-\Delta v_{\text{мол}}^*$ ) достигают для некоторых реакций Меншуткина величины нескольких десятков кубических сантиметров на моль, что должно приводить к весьма значительному ускорению этих реакций с повышением давления согласно уравнению (1). Такое ускорение действительно имеет место, как это видно из данных, приводимых в табл. 1. Отношения констант скорости



к каждой из исследованных реакций Меншуткина при давлении 3000 кГ/см<sup>2</sup> и при атмосферном давлении ( $K_{3000}/K_1$ ), характеризующие ускорение реакции с повышением давления, изменяются совершенно симбатно с вычисленными нами величинами ( $-\Delta v_{\text{мол}}^\ddagger$ ) для рассмотренных реакций.

Таким образом, учет пространственной затрудненности процесса образования активированного комплекса (определяемой нами как взаимное приближение валентно не связанных атомов на расстояния, меньшие, чем сумма их межмолекулярных радиусов) позволяет качественно объяснить

Таблица 1

Значения  $\Delta v_{\text{мол}}^\ddagger$  и влияние давления на константы скорости реакций Меншуткина (в ацетоне при 60°)

Реакции	$\Delta v_{\text{мол}}^\ddagger$ см <sup>3</sup> /моль	$K_{3000}/K_1$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{J}$	—9	6,8 <sup>(8)</sup>
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	—14	7,9 <sup>(9)</sup>
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{J}$	—14	6,5 <sup>(8)</sup>
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{J}$	—19	9,6 <sup>(8)</sup>
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{J}$	—22	11,5 <sup>(10)</sup>
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{J}$	—24	16,4 <sup>(8)</sup>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{J}$	—24	16,0 <sup>(8)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{J}$	—44	25,5 <sup>(8)</sup>

различное ускорение давлением реакций Меншуткина, различающихся строением участвующих в них аминов и галоидных алкилов. В частности, становится понятным нарастание ускорения этих реакций давлением при переходе от  $\text{CH}_3\text{J}$  к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  и  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{J}^*$ , от  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , а также одинаковый эффект давления в реакциях триметиламина и триэтиламина. Естественно, что для полного анализа влияния давления на скорость реакций Меншуткина необходим учет всех слагаемых  $\Delta v^\ddagger$ .

Мы полагаем, что развитые в этой работе представления и проведенные простые расчеты, несмотря на их приближенный характер, позволяют объяснить весьма значительное ускорение пространственно затрудненных реакций с повышением давления. Можно предполагать, вместе с тем, что изучение кинетики реакций при высоких давлениях окажется полезным и для проверки тех или иных представлений о строении активированного комплекса в этих реакциях.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
24 IV 1958

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Гоникберг, В. П. Бутузов, В. М. Жулин, ДАН, 97, 1023 (1954). <sup>2</sup> М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 510. <sup>3</sup> М. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 21, 875 (1935). <sup>4</sup> C. G. Swain, R. W. Eddy, J. Am. Chem. Soc., 70, 2989 (1948). <sup>5</sup> C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953, p. 403. <sup>6</sup> Ч. К. Ингольд, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1016. <sup>7</sup> А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955, стр. 15. <sup>8</sup> M. W. Perrin, E. G. Williams, Proc. Roy. Soc., A, 159, 162 (1937). <sup>9</sup> R. O. Gibson, E. W. Fawcett, M. W. Perrin, Proc. Roy. Soc., A, 150, 223 (1935). <sup>10</sup> K. E. Weale, Disc. Farad. Soc., № 22, 122 (1956). <sup>11</sup> S. D. Hammann, D. R. Tepitzky, Disc. Farad. Soc., № 22, 114 (1956).

\* В дополнение к данным табл. 1 укажем, что в реакциях диметиланилина с  $\text{CH}_3\text{J}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  в метаноле при 25° значения  $K_{3000}/K_1$  равны соответственно 10 и 12 (<sup>11</sup>).



Н. И. ГРИШКО и Е. Н. ГУРЬЯНОВА

# ПОДВИЖНОСТЬ RS-ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОСУЛЬФОНАТАХ (СУЛЬФОНСУЛЬФИДАХ)

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 28 IV 1958)

В течение ряда лет в литературе имела место дискуссия о строении «дисульфоксидов»:



Основываясь, главным образом, на реакциях получения, вначале полагали, что эти соединения имеют дисульфоксидную структуру (I); под таким названием они вошли в химическую литературу. В последние годы в связи с открытием<sup>(1,2)</sup> антибактериальных и антибиотических свойств этих веществ интерес к ним значительно возрос, синтезировано много новых соединений этого класса<sup>(3)</sup>, причем приводится все больше данных — как чисто химических, так и физико-химических — в пользу сульфонсульфидной конфигурации (II).

Ранее<sup>(4)</sup> мы измерили дипольные моменты и колебательные спектры большой группы тиосульфозэфиров и также сделали вывод о сульфонсульфидном (II) строении «дисульфоксидов».

Таблица 1

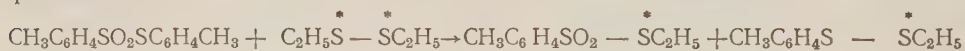
Система	Темп., °C	Время, час.	Активность, имп/мин.						Про- цент обмена
			до обмена		после обмена		при равновесии (вычисл.)		
			эфир	дисульф.	эфир	дисульф.	эфир	дисульф.	
$C_3H_5SO_2-\overset{*}{S}C_3H_5+$ $+C_3H_5S-\overset{*}{S}C_3H_5$ $C_6H_5SO_2-\overset{*}{S}C_6H_5+$ $+C_6H_5\overset{*}{S}-\overset{*}{S}C_6H_5$ То же	20 23 61 65	2 2 0,5 0,25	4050 0 0 0	0 640 120 640	— 0 40 206	1834 643 84 410	1350 213 40 213	2700 426 80 426	67 0 100 100
$C_2H_5\overset{*}{S}SO_2-\overset{*}{S}C_2H_5+$ $+C_2H_5\overset{*}{S}-\overset{*}{S}C_2H_5$ То же	25 100 162 170	5 5 1 3	0 0 0 0	1386 1386 2676 1386	0 0 260 469	1380 1382 2150 915	462 462 892 462	924 924 1784 924	0 0 ~30 100

В данной работе для изучения вопросов строения и реакционной способности этих соединений применен метод меченых атомов, до сих пор не применявшийся к исследованию этого интересного и важного класса веществ. Мы надеялись с помощью этого метода получить дополнительные

сведения о строении тиосульфозэфиров, а также о их реакционной способности с другими серусодержащими веществами. Изучение механизма взаимодействия тиосульфозэфиров с модельными соединениями, имеющими в своем составе сульфгидрильные и дисульфидные группы, может не только дать сведения о влиянии строения на реакционную способность, представляющие общетеоретический интерес, но и пролить свет на механизм антибактериального действия этих соединений.

Попытка провести изотопный обмен серы между тиосульфозэфирами и элементарной радиоактивной серой, как и следовало ожидать, оказалась неудачной. Ни одно из исследуемых соединений: этиловый эфир толуолтиосульфокислоты, толиловый эфир толуолтиосульфокислоты, этиловый эфир этантиосульфокислоты и фениловый эфир фенилтиосульфокислоты — не обменивались с элементарной радиоактивной серой при нагревании до 170°. Имея в виду результаты работ (5) по обмену группами RS между органическими полисульфидами, а также между дисульфидами и меркаптанами, можно было ожидать, что если исследуемые соединения имеют сульффонсульфидную конфигурацию (II), а не дисульфоксидную (I), то они при определенных условиях могут обмениваться группами RS с соответствующими дисульфидами.

Результаты опытов по обмену серы между тиосульфозэфирами и дисульфидами приведены в табл. 1, причем во всех случаях определялась активность осадков сульфата бензидина. Как видно из данных табл. 1, во всех исследуемых системах, при определенных условиях, наблюдается изотопный обмен серы. Для доказательства того, что радиоактивный изотоп серы перемещается из одной молекулы в другую в результате обмена группами RS, а не атомами серы, были проведены опыты между тиосульфозфиром и дисульфидом с различными R. Эквимолярные количества толилового эфира толуолтиосульфокислоты и меченого диэтилдисульфида выдерживались 3,5 часа при 162°. В случае, если будет иметь место обмен группами, в реакционной смеси должен появиться меченый этиловый эфир толуолтиосульфокислоты:



Фракционированием в вакууме был выделен и идентифицирован этиловый эфир толуолтиосульфокислоты: т. кип. 115°/4 мм,  $n_D^{20} = 1,5731$ , найдено серы 29,3%, вычислено серы 29,6%. Радиоактивность серы тиозэфирной группы соответствовала активности исходного диэтилдисульфида (3242 и 3260 имп/мин., соответственно). Следовательно, радиоактивный изотоп серы перемещается из молекулы дисульфида в молекулу тиозэфира вместе с этильным радикалом, т. е. происходит обмен группами RS. Наличие обмена группами RS в исследуемых системах является весьма веским доводом в пользу сульффонсульфидной (II) конфигурации тиосульфозэфиров.

Полагаем, что в настоящее время в результате всего комплекса исследований можно считать доказанным тиосульфонатное или сульффонсульфидное (II) строение «дисульфоксидов».

Из данных табл. 1 видно, что обменоспособность группами RS между тиосульфозэфирами и дисульфидами в значительной степени зависит от природы радикалов R. Аллиловый эфир аллилтиосульфокислоты (псевдоаллицин) обменивается группами  $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}$  с аллилдисульфидом уже при комнатной температуре; подобные соединения с фенильными радикалами обмениваются группами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$  при слабом нагревании (50—60°), а производные с этильными радикалами обмениваются лишь при ~160°.

Для выяснения степени влияния R и R' на обменоспособность группами RS в исследуемых системах была измерена скорость изотопного обмена серы между этиловыми эфирами некоторых тиосульфокислот, с одной стороны, и меченым диэтилдисульфидом, — с другой. Ниже приведены константы скорости изотопного обмена K при температуре 162°:

Этантисульфокислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,25
Бензолтисульфокислоты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,14
$\beta$ -Нафталинтисульфокислоты $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,41
<i>n</i> -Бромбензолтисульфокислоты $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,32
<i>n</i> -Толуолтисульфокислоты $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,44
<i>n</i> -Нитробензолтисульфокислоты $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-\text{SC}_2\text{H}_5$	1,05

Этиловые эфиры различных тиосульфокислот обмениваются группами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$  с меченым диэтилдисульфидом приблизительно при одинаковых условиях: обмен идет с измеримой скоростью при  $162^\circ$ . Все наблюдаемые изменения в константах скорости изотопного обмена укладываются приблизительно в один порядок.

Из сопоставления приведенных данных и представленных табл. 1 можно сделать вывод о том, что состав и строение радикала  $\text{R}'$ , входящего в состав тиильной  $\text{R}'\text{S}$ -группы, оказывает значительно большее влияние на реакционную способность систем  $\text{RSO}_2-\text{SR}' + \text{R}'\text{S}-\text{SR}'$ , чем радикал  $\text{R}$ , присоединенный к сульфоновой группе. Следует отметить, что этот результат, полученный нами путем изучения подвижности  $\text{RS}$ -групп в модельных системах, находится в согласии с данными Белоуса <sup>(6)</sup> и Болдырева <sup>(7)</sup> по изучению антибактериальных свойств различных эфиров тиосульфокислот. Было, например, показано <sup>(6)</sup>, что замена аллильного радикала фенильным по соседству с сульфонильной группой: аллил —  $\text{SO}_2-$  —  $\text{S}$  — аллил и фенил —  $\text{SO}_2-$  —  $\text{S}$  — аллил, — практически не вызывает изменения антибактериальной активности, в то время как подобная замена аллильного радикала фенильным в группе  $\text{R}'\text{S}$  делает соединение малоактивным. Однако данные о влиянии радикалов на реакционную способность тиосульфозэфиров еще далеко недостаточны для более глубоких выводов.

Обнаруженное в данной работе явление обмена группами  $\text{RS}$  между тиосульфозэфирами и дисульфидами представляется весьма интересным, особенно в связи с антибактериальной активностью тиосульфозэфиров.

Вопрос о механизме антибактериального действия этих соединений поднимался в литературе, однако он остается далеко не выясненным. Некоторые авторы <sup>(1,2)</sup>, основываясь на реакции тиосульфозэфиров с меркаптанами и соединениями, содержащими сульфгидрильные группы (цистеин, глутатион), высказывали предположение о том, что механизм антибактериального действия заключается в блокировке сульфгидрильных групп метаболита согласно реакции:



Следствием этого является нарушение обменных процессов бактериальной клетки.

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что тиосульфозэфиры могут реагировать не только с сульфгидрильными, но и с дисульфидными группами соединений и, по-видимому, с дисульфидными связями белковых молекул. Поэтому механизм антибактериального действия тиосульфозэфиров может быть иным, нежели предполагалось ранее.

Мы полагаем, что при исследовании антибактериальной и антибиотической активности тиосульфозэфиров необходимо учитывать возможные реакции с дисульфидными группами белка.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
12 XI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Белоус, И. Я. Постовский, ЖОХ, 20, 1701 (1950).
- <sup>2</sup> V. D. Small, J. H. Bailew, C. J. Gavalitto, J. Am. Chem. Soc., 71, 3565 (1949).
- <sup>3</sup> Б. Г. Болдырев, Научн. зап. Львовск. политехн. инст., в. 22, 71 (1956).
- <sup>4</sup> Н. И. Гришко, Е. Н. Гурьянова, ЖФХ (в печати).
- <sup>5</sup> Е. Н. Гурьянова, Я. К. Сыркин, Л. С. Кузина, ДАН, 86, 107 (1951); Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, ЖФХ, 28, 160 (1954).
- <sup>6</sup> М. А. Белоус, Синтезы и структура новых противобактериальных веществ ряда сульфонов. Диссертация, Свердловск, 1947.
- <sup>7</sup> Б. Г. Болдырев, Т. А. Трофимова, ЖОХ, 27, 1006 (1957).

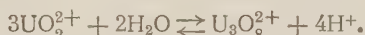
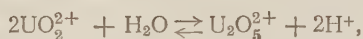


И. И. ЛИПИЛИНА

# СТРОЕНИЕ МНОГОЯДЕРНЫХ ДВУХЗАРЯДНЫХ УРАН-КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ РАЗМЕЩЕНИЕ В СТРУКТУРЕ ВОДНОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 6 V 1958)

В разбавленных водных растворах солей уранила, являющихся 2—1-электролитами, уранил  $\text{UO}_2^{2+}$  имеет координационное число 6 и размещается в каналах структуры воды вдоль оси канала (1). Гидролиз приводит к образованию в растворе многоядерных комплексов (2-7); наиболее достоверными можно считать сведения о существовании ионов  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$  и  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ . Представим себе, что 2 (или 3) уранил-иона, каждый из которых окружен 6 молекулами воды, располагаются в 2 (или 3) соседних каналах одного слоя структуры воды (рис. 1 а и 2 а). Именно в этом случае могут протекать реакции гидролиза:



Заряд уранила сосредоточен в атоме урана, а атомы кислорода почти электронейтральны (8), поэтому связь  $\text{U}—\text{O}—\text{U}$  будет осуществляться

в экваториальной плоскости, общей для вступающих в реакцию уранилов. Поскольку сложные ионы существуют как самостоятельные составляющие, связь  $\text{U}—\text{O}$  в них должна быть прочной, со значительной степенью ковалентности. Для выяснения строения этих комплексов большое значение имеет и тот факт, что они образуются не только в процессе гидролиза, но и при растворении трехоксида урана в растворах солей уранила (2). В обоих случаях цвет раствора меняется с желто-зеленого, характерного для водных растворов, в которых присутствует уранил, на оранжевый, характерный для трехоксида урана, что свидетельствует о появлении в водном растворе составляющих, в которых имеется ураниловая связь, характерная для трехоксида урана (расстояние  $\text{U}—\text{O}$  порядка 2,0 Å)

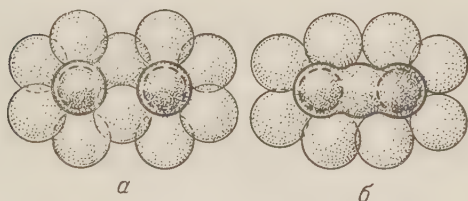


Рис. 1. Образование иона  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ : а — 2 уранила, в соседних каналах структуры воды; б — ион  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ , возникший из 2 уранилов, связанных между собой ионом  $\text{O}^{2-}$ . Ось  $\text{O}_1—\text{U}—\text{O}_1$  уранила перпендикулярна к плоскости рисунка, совпадающей с экваториальной плоскостью уранилов; один атом кислорода  $\text{O}_1$  находится за плоскостью рисунка, другой — перед ней; проекция атомов кислорода на плоскость рисунка обозначена пунктиром; молекулы воды обозначены тонкими сплошными линиями; контуры комплекса в экваториальной плоскости обозначены сплошной жирной линией

(9,10). Исходя из изложенного, мы считаем, что  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$  и  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$  в растворе имеют строение, представленное нами на рис. 1 б и 2 б. Линейные уранил-ионы расположены перпендикулярно к линейной цепи  $\text{U}—\text{O}—\text{U}—\text{O} \dots$ , размещенной в одном слое структуры воды; расстояния  $\text{U}—\text{O}_1$  в отдельных уранилах и в цепи  $\text{U}—\text{O} \dots$  одного порядка. В комплексах присутству-



ют элементы той самой цепочки с ураниловой связью, которая имеется в  $\text{UO}_3$ , но существенное отличие заключается в том, что в  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$  и в  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$  присутствует как цепь с ураниловой связью, так и отдельные ионы  $\text{UO}_2^{2+}$ ,



Рис. 2. Образование иона  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ : а—3 уранила в соседних каналах структуры воды; б — ион  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$ , возникший из 3 соседних уранилов, связанных между собой в прямолинейную цепь ионами  $\text{O}^{2-}$ . Обозначения те же, что и на рис. 1

т. е. ураниловая связь будет в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Нелинейное строение многоядерного комплекса  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$  с образова-

нием треугольника  $\text{U}-\text{U}-\text{U}$  в общей экваториальной плоскости уранилов представляется нам, маловероятным поскольку каждый атом урана должен был бы при этом давать в экваториальной плоскости две несимметрично расположенные связи. Рассматриваемые комплексы не могут иметь также строения в виде цепи  $[\text{O}_1-\text{U}-\text{O}_1]-\text{O}-[\text{O}_1-\text{U}-\text{O}_1]-\dots$ , так как уранил, вследствие электронейтральности его кислородов, не дает прочных осевых связей.

Около уранила, вошедшего в состав сложного иона, теперь уже не могут, в силу стерических факторов, разместиться 6 молекул воды, однако каждый уранил в экваториальной плоскости будет окружен молекулами воды по типу, наиболее приближающемуся к окружению 1 уранил-иона в растворе. Ион  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$  будет окружен в экваториальной плоскости 8 молекулами воды, а ион  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$  12 молекулами, как это видно из рис. 1 б и 2 б, выполненных в масштабе. Координационное число крайних уранилов в многоядерных комплексах уменьшается до 5, для среднего оно равно 6 (в экваториальной плоскости 4 молекулы воды и 2 атома кислорода). Число молекул воды около комплекса, содержащего  $n$  атомов урана, равно  $4n$ .

Общая формула для состава двухзарядных положительных уран-кислородных комплексов, построенных по принципу линейной цепи уранилов, размещенных в соседних каналах структуры воды и связанных атомами кислорода, может быть представлена в таком виде:

$$[\text{U}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}. \tag{1}$$

Формуле можно придать вид, показывающий, что комплексы построены из уранилов:

$$[n\text{UO}_2^{2+} \cdot (n-1)\text{O}^{2-}]^{2+}. \tag{2}$$

В этих формулах  $n$  — число атомов урана или число уранил-ионов. Как по формуле (1), так и по формуле (2), при  $n=1$  имеем уранил,  $\text{UO}_2^{2+}$ ; при

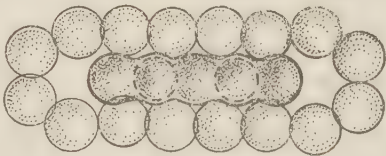
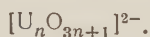


Рис. 3. Образование иона  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ : 2 уранила, размещенные в соседних каналах структуры воды, связаны в прямолинейную цепь ионом  $\text{O}^{2-}$ ; на обоих концах цепи также находятся ионы  $\text{O}^{2-}$ . Обозначения те же, что и на рис. 1

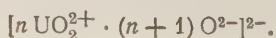
$n=2$  получается  $U_2O_3^{2+}$ ; при  $n=3$  получается  $U_3O_3^{2+}$ . Следующий ион будет иметь вид  $U_4O_{11}^{2+}$ ; возможно, что в каком-то, очень небольшом, количестве и он присутствует в растворе, но при большем  $n$  комплексы в растворе экспериментально не обнаружены. Арланд, Хиэтанен и Силлен (<sup>1</sup>) предложили для многоядерных комплексов уранила в растворе формулы  $UO_2 \cdot [(OH)_2UO_2]_n^{2+}$  и  $UO_2(OUO_2)_n^{2+}$ , полученные при математической обработке данных по гидролизу уранил-иона. Вопрос о структуре многоядерных ураниловых комплексов Арланд и др. решают по аналогии со структурой кристаллов  $BaUO_2O_3$ ,  $CaUO_2O_2$ ,  $UO_2(OH)_2$ , без учета структуры воды и водных растворов, содержащих уранил. Они полагают, что многоядерные ураниловые комплексы в водном растворе образуют при увеличении  $n$  плоский слой, в котором осуществляется координация  $UO_2-4O$  или  $UO_2-6OH$ . Изложенное выше наше представление о линейном строении  $U_2O_3^{2+}$  и  $U_3O_3^{2+}$  с координацией  $UO_2-2O$ ,  $4H_2O$  для уранилов, расположенных в середине цепи, и координацией  $UO_2-O$ ,  $4H_2O$  для уранилов, расположенных на концах цепи, отлично от представления указанных авторов о структуре комплексов, поскольку, во-первых, наше представление исходит из экспериментально найденного координационного числа уранила в водном растворе и размещения уранил-ионов в каналах структуры воды (<sup>1</sup>) и, во-вторых, из присутствия в ураниловых комплексах цепи  $U-O \dots$  с ураниловой связью, характерной для  $UO_3$ . Состав положительных многоядерных комплексов может быть описан как нашими формулами (1) и (2), так и второй формулой Арланда и др.; первая формула этих авторов не согласуется с нашими.

При увеличении pH растворов солей уранила в растворе образуются уже не положительные, а отрицательные многоядерные уран-кислородные комплексы. Рассмотрим следующие экспериментально установленные соединения: уранат,  $Na_2UO_4$ , диуранат,  $Na_2U_2O_7$ , тетрауранат  $CaU_4O_{13}$  (<sup>7</sup>), гептауранат,  $Na_2U_7O_{22}$  (<sup>11</sup>) и октауранат,  $Na_2U_8O_{25}$  (<sup>12</sup>). Во всех этих случаях имеются сложные анионы. Основываясь, во-первых, на том, что присутствие  $UO_2^{2+}$  в уранатах установлено рентгенографически (<sup>13,14</sup>), и, во-вторых, на том, что образование отрицательных многоядерных комплексов является лишь следующей ступенью после образования в растворе положительных многоядерных комплексов (<sup>11</sup>), мы считаем, что многоядерные уран-кислородные анионы следует рассматривать как уранил-кислородные комплексы. Группы уранила располагаются в каналах структуры воды так, что их экваториальные плоскости совпадают, а атомы урана и кислорода в этой плоскости располагаются на одной прямой линии, образуя ту же самую цепочку с ураниловой связью  $O-U-O \dots$ , которая наблюдалась в положительных комплексах, но на концах цепи в отрицательных комплексах находятся атомы кислорода (рис. 3), чем отрицательные многоядерные комплексы отличаются от положительных комплексов, в которых на концах цепи располагаются атомы урана.

Для многоядерных уран-кислородных комплексов, несущих заряд  $(-2)$ , можно предложить следующую общую формулу:



При  $n=1$  возникает  $UO_4^{2-}$ ; при  $n=2$   $U_2O_7^{2-}$ ; при  $n=4$   $U_4O_{13}^{2-}$ ; при  $n=7$   $U_7O_{22}^{2-}$ ; при  $n=8$   $U_8O_{25}^{2-}$ . Не исключено, что в зависимости от pH, в растворе могут быть и другие многоядерные комплексы, например при  $n=3$  — комплекс  $U_3O_{10}^{2-}$ . Так же как и в случае положительных комплексов, общей формуле, выражающей состав отрицательных многоядерных комплексов, можно придать иной вид, который будет подчеркивать присутствие уранила:



Если сравнить формулы положительных и отрицательных комплексов, нельзя не видеть их весьма близкого сходства, поскольку они отражают принципиально одинаковое строение двухзарядных катионов и анионов (прямолинейная цепь из уранилов, связанных атомами кислорода); различие в строении этих комплексов сводится к тому, что в отрицательных комплексах на концах цепи стоят атомы кислорода, а в положительных — атомы урана.

Шестивалентный уран способен образовывать различные уран-кислородные конфигурации с ураниловой связью во взаимноперпендикулярных направлениях. Когда ураниловая связь имеется в одном направлении, образуются линейные конфигурации (уранил-ион; цепь с ураниловой связью в  $\alpha$ - $\text{UO}_3$ ). Рассмотренные здесь многоядерные комплексы дают примеры более сложных уран-кислородных конфигураций, когда ураниловая связь имеется в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Кубическую модификацию  $\text{UO}_3$  <sup>(15)</sup> и  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  <sup>(16)</sup> мы рассматриваем как соединения, в которых ураниловая связь наблюдается в трех взаимноперпендикулярных направлениях в пространстве.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
19 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Липилина, О. Я. Самойлов, ДАН, 98, 99 (1954). <sup>2</sup> J. Sutton, J. Chem. Soc., Suppl. Iss., № 2, 275 (1949). <sup>3</sup> J. Faucherre, C. R., 227, 1367 (1948). <sup>4</sup> J. Faucherre, Bull. Soc. Chim. France, № 2, 253 (1954). <sup>5</sup> S. Ahrland, Acta Chem. Scand., 3, 374 (1949). <sup>6</sup> S. Ahrland, S. Hietanen, L. G. Sillén, Acta Chem. Scand., 8, 1907 (1954). <sup>7</sup> T. V. Arden, J. Chem. Soc., Suppl. Iss., № 2, 299 (1949). <sup>8</sup> J. L. Hoard, J. D. Stroupe, в кн. G. H. Dieckmann, A. B. F. Duncan, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, N. Y., 1949. <sup>9</sup> W. H. Zachariasen, Acta Cryst., 1, 265 (1948). <sup>10</sup> Н. В. Белов, ДАН, 65, 677 (1949). <sup>11</sup> C. A. Wamson, J. Belle, E. Bernsohn, B. Williamson, J. Am. Chem. Soc., 74, 1020 (1952). <sup>12</sup> H. Guiter, Bull. Soc. Chim. France, № 3—4, 272 (1947). <sup>13</sup> S. Samson, L. G. Sillén, Ark. Kemi, 25A, № 1 (1947). <sup>14</sup> W. H. Zachariasen, Acta Cryst., 1, 281 (1948). <sup>15</sup> E. Wait, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 309 (1955). <sup>16</sup> G. Bergström, G. Lundgren, Acta Chem. Scand., 10, 673 (1956).



Академик [А. Н. НАЗАРОВ], Л. Н. ИВАНОВА и Б. А. РУДЕНКО

# ДЕГИДРИРОВАНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО МЕТИЛИЗОПРОПИЛЭТИЛЕНА И ЕГО СМЕСЕЙ С ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНОМ

В продолжение наших исследований по дегидрогенизации тетраметилэтилена и третичнобутилэтилена <sup>(1)</sup> нами изучалось дегидрирование несимметричного метилизопропилэтилена, а также смеси его с тетраметилэтиленом на промышленных катализаторах, применяемых для дегидрирования бутилена в дивинил. Исходные углеводороды получались дегидратацией пинаколинового спирта <sup>(2)</sup>, и из образующейся смеси несимметричного метилизопропилэтилена с тетраметилэтиленом (пределы выкипания 55—74°,  $n_D^{20}$  1,4082,  $d_4^{20}$  0,706)

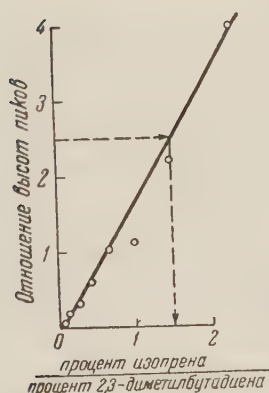


Рис. 1. Градуировочная кривая прибора

с помощью ректификации выделялись несимметричный метилизопропилэтилен (т. кип. 55,8°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,3915,  $d_4^{20}$  0,6825) и тетраметилэтилен (т. кип. 73°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4122,  $d_4^{20}$  0,708). Опыты по дегидрированию проводились на установке прочного типа <sup>(1)</sup>; катализатор перед опытом активировался водородом в течение 1 часа при 630°. Регенерация катализатора осуществлялась пропуском паровоздушной смеси при 630°. При регенерации катализатора К-16 наблюдалось повышение температуры на 30—59°. Дегидрирование несимметричного метилизопропилэтилена проводилось на катализаторах К-12, К-16 и К-18 при температуре 630°, объемной скорости порядка 1500 л на литр катализатора в час, при восьмикратном разбавлении водяным паром. Катализатора бралось обычно 5 мл, продолжительность опыта составляла 1 час.

При разгонке конденсата собиралась фракция с т. кип. 32—72°, содержание диеновых углеводородов в которой определялось конденсацией с малеиновым ангидридом <sup>(3)</sup>. Этим методом в конденсатах всех опытов по дегидрированию несимметричного метилизопропилэтилена идентифицирован изопрен по аддукту с малеиновым ангидридом <sup>(4)</sup> (т. пл. 64°) и 2,3-диметилбутадиен-1,3 по аддукту с малеиновым ангидридом <sup>(5)</sup> с т. пл. 76° и тетрабромиду <sup>(6)</sup> с т. пл. 138,5—139°. С помощью разгонки на колонке конденсата опытов по дегидрированию этого углеводорода на катализаторе К-16 выделены изопрен и 2,3-диметилбутадиен-1,3 в соотношении 1 : 2. Разгонка конденсатов, полученных при дегидрировании несимметричного метилизопропилэтилена на К-18, а также анализ этого конденсата методом газо-жидкостной хроматографии показали соотношение изопрен : 2,3-диметилбутадиен-1,3, равное 1,4 : 1.

Анализ конденсата методом газо-жидкостной хроматографии проводился на колонке диаметром 5 мм, длиной 2 м, заполненной кизельгуром (диаметр частиц 0,5—0,25 мм), смоченным дибутилфталатом (на 30 г кизельгура берется 14 г дибутилфталата). Рабочая температура колонки

Таблица 1

Катализатор	№ опыта	Подано углеводорода, г	Собрано фракции с т. кип. 35—72°, г	Содерж. диеновых углеводородов, %	Колич. диеновых углеводородов, г	Выход диеновых углеводородов, % на взятый углеводород
Дегидрирование несимметричного метилизопропилэтилена						
K-16	X	27,60	21,70	16,35	3,55	12,85
	XII	28,00	21,10	16,50	3,48	12,45
K-12	I	26,90	16,75	17,7	2,96	11,45
	II	27,90	19,16	16,8	3,22	11,53
K-18	VI	30,7	12,60	23,9	3,15	10,25
	VII	30,7	13,83	24,7	3,42	10,80

Дегидрирование смеси 30% несимметричного метилизопропилэтилена и 70% тетраметилэтилена

K-16	III	31,8	23,46	17,7	4,15	13,05
	IV	31,8	23,51	16,6	3,93	12,30
K-12	I	29,0	19,9	23,3	4,63	15,95
	II	29,2	18,79	23,1	4,34	14,95
K-18	IV	31,9	23,08	22,7	5,24	16,80
	V	31,9	21,58	21,9	4,74	15,20

100°. В качестве газа-носителя был использован водород (10—15 мл/мин). Для анализа выходящего из колонки газа применялся видоизмененный микропламенный детектор (7, 8).

Прибор предварительно был проградуирован на искусственно составленных смесях (рис. 1).

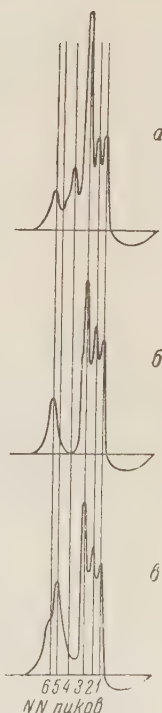


Рис. 2. Анализ конденсата методом газо-жидкостной хроматографии. *a* — конденсат, опыт VI, *б* — искусственная смесь, содержащая, кроме триметилэтилена и несимметричного метилизопропилэтилена, 15% изопрена и 10% 2,3-диметилбутадиена 1,3; *в* — та же смесь с добавкой тетраметилэтилена. Пик № 1 отвечает триметилэтилену, № 2 — изопрену, № 3 — несимметричному метилизопропилэтилену, № 4 — неисследовавшимся продуктам изомеризации, вероятно, 2- и 3-метилпентенам, № 5 — тетраметилэтилену, № 6 — 2,3 диметилбутадиену-1,3

Сравнение кривой, полученной при газо-жидкостном хроматографическом анализе конденсата опыта VI (см. табл. 1), с кривыми, отвечающими анализу искусственно составленных смесей (рис. 2), показывает, что конденсат содержит, кроме изопрена, 2,3-диметилбутадиена-1,3 и исходного

углеводорода, еще триметилэтилен и не исследованные продукты изомеризации, вероятно, 2- и 3-метилпентены. Из сопоставления хроматографических кривых видно, что конденсат не содержит тетраметилэтилена — возможного продукта изомеризации несимметричного метилизопропилэтилена. Попытка выделить его в форме дибромиды при обработке конденсата  $\text{Br}_2$  в хлороформе также не увенчалась успехом. Отношение высот пиков изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3 на кривой, отвечающей анализу конденсата опыта VI (рис. 2, кривая *a*, пики №№ 2 и 6), равно 2,5, что соответствует соотношению их в конденсате 1,5 : 1 (рис. 1).

Сумма диеновых углеводородов, определенная методом газо-жидкостной хроматографии, равна 23,0%, что хорошо согласуется с данными, полученными путем конденсации с малеиновым ангидридом (см. табл. 1). В табл. 1 представлены результаты опытов по дегидрированию несимметричного метилизопропилэтилена.

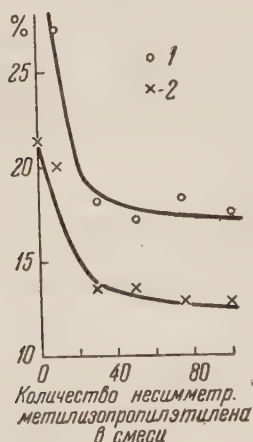


Рис. 3

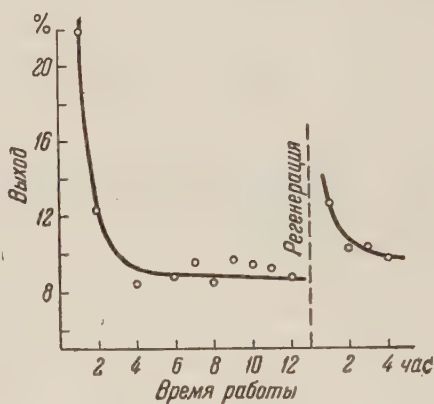


Рис. 4

Рис. 3. Влияние состава исходной смеси углеводородов на процесс дегидрирования. 1 — содержание диеновых углеводородов в конденсате (вес.%), 2 — выход диеновых углеводородов на взятую смесь (%)

Рис. 4. Активность катализатора при многочасовой работе без регенерации

Из данных табл. 1 видно, что этот углеводород в исследованных условиях на всех трех катализаторах дает устойчивый выход диеновых углеводородов (изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3) порядка 10—13% на взятый углеводород.

В аналогичных условиях на катализаторах К-12, К-16 и К-18 было исследовано дегидрирование смеси несимметричного метилизопропилэтилена (30%) с тетраметилэтиленом (70%). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Влияние состава смеси углеводородов на общий выход диена исследовалось на катализаторе К-16. Было изучено поведение смесей с содержанием несимметричного метилизопропилэтилена 10% ( $n_D^{20}$  1,4118;  $d_4^{20}$  0,7032); 30% ( $n_D^{20}$  1,4012,  $d_4^{20}$  0,706); 50% ( $n_D^{20}$  1,4040,  $d_4^{20}$  0,6925) и 75% ( $n_D^{20}$  1,3975;  $d_4^{20}$  0,683). Полученные результаты представлены на рис. 3.

Видно, что увеличение содержания несимметричного метилизопропилэтилена до 30% вызывает резкое понижение как общего выхода диеновых углеводородов, так и процентного содержания диеновых углеводородов в конденсате. Дальнейшее разбавление тетраметилэтиленом несимметричным метилизопропилэтиленом сказывается в меньшей степени.



Катализатор К-16 проверен в условиях многочасовой работы по де-гидрированию тетраметилэтилена без регенерации после каждого опыта. Показано (рис. 4), что уже после первого часового опыта процентное содержание диена в конденсате и выход 2,3-диметилбутadiена-1,3 на взятый углеводород резко снижаются, оставаясь в дальнейшем относительно постоянными. Эти данные показывают, что регенерацию катализатора паровоздушной смесью следует проводить по окончании каждого часового опыта. После регенерации катализатор, проработавший непрерывно 12 час., не достигает своей первоначальной активности (см. рис. 4).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
6 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова, Б. А. Руденко, ДАН, 118, № 3, 509 (1958). <sup>2</sup> Е. И. Эрзютова, Алкилирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефинов третичными галоид-алкилами в присутствии  $ZnCl_2$ , Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, 1954. <sup>3</sup> А. И. Гуляева и др., Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, 1950, стр. 195. <sup>4</sup> J. Roeseken, M. J. F. de Rijck van der Gracht, Rec. Trav. Chim., 56, 1203 (1937). <sup>5</sup> E. Farmer, F. Warren, J. Chem. Soc., 1929, 897. <sup>6</sup> O. Sweeting, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 1057 (1946). <sup>7</sup> R. Scott, Nature, 176, № 4486, 793 (1955). <sup>8</sup> J. Henderson, J. Knox, J. Chem. Soc., 1956, 2299.

Н. Ф. ОРЛОВ, Б. Н. ДОЛГОВ и М. Г. ВОРОНКОВ

### ТРИС(ТРИОРГАНОСИЛИЛ)ВАНАДАТЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 IV 1958)

Органические производные ванадия почти не изучены. Это объясняется, прежде всего, тем, что этот элемент, имеющий разноквантовые валентные электроны ( $3d^3 4s^2$ ), не склонен к образованию устойчивых органических соединений со связью ванадий—углерод<sup>(1)</sup>. Однако и соединения, в которых атом ванадия соединен с углеродом через кислород, в литературе описаны совершенно недостаточно<sup>(2)</sup>.

В настоящей работе нами была изучена возможность синтеза кремнеорганических производных ванадия, содержащих связь V—O—Si, трис(триорганосилил)ванадатов, до сих пор неизвестных. Эти соединения были получены нами взаимодействием триорганосиланолов с  $V_2O_5$ ,  $VOCl_3$  или триалкилванадатами  $OV(OR)_3$ , а также реакцией триэтилсиланолята натрия с  $VOCl_3$ .

Наиболее простым методом получения трис(триорганосилил)ванадатов является реакция пентоксида ванадия с триорганосиланолами:



осуществляемая в условиях удаления образующейся воды путем непрерывной азеотропной отгонки. В качестве второго компонента азеотропной смеси применяется бензол или другой подходящий растворитель. Отгонка воды позволяет сдвинуть равновесие реакции в сторону образования трис(триорганосилил)ванадатов, выходы которых составляют 50—80%.

Другой простой метод синтеза триорганосилиловых эфиров ортованадиевой кислоты основан на реакции хлорокиси ванадия с триорганосиланолами в присутствии акцепторов хлористого водорода (аммиак, третичные амины и др.):



где  $B = NH_3$  (а);  $C_5H_5N$  (б).

Выход эфиров в этом случае составляет 60—80%.

Удобным методом синтеза кремнеорганических эфиров ортованадиевой кислоты является переэтерификация триалкилванадатов триорганосиланолами в присутствии каталитических количеств натриевых производных последних (образующихся при добавлении металлического натрия):



где  $R = C_2H_5$  (а),  $n-C_4H_9$  (б);  $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ . Ранее аналогичная реакция была с успехом использована нами для синтеза кремнеорганических эфиров борной<sup>(3)</sup> и ортотитановой\*<sup>(4)</sup> кислот. Указанная реакция осуществляется путем отгонки от смеси компонентов образующегося при их взаимодействии спирта, после чего продукт реакции выделяется либо перегонкой в вакууме, либо перекристаллизацией. Выход трис(триорганосилил)ванадатов достигает 90%.

Наконец, трис(триорганосилил)ванадаты] могут быть получены

\* Одновременно с нами тетракис(триорганосилил)титанаты этим путем получили и другие авторы<sup>(5,6)</sup>.

хорошими выходами реакций триорганосилолятов натрия с хлорокисью ванадия по схеме:

$$3R_3SiONa + VOCl_3 \rightarrow (R_3SiO)_3VO + 3NaCl \quad (4)$$

Трис (триалкилсилил)ванада-  
ты представляют собой бесцвет-  
ные, относительно подвижные,  
хорошо растворимые в органи-  
ческих растворителях жидкости  
со слабым запахом триалкил-  
силолов. Трис(трифенилси-  
лил)ванадат — кристаллическое  
вещество. Интересно, что угле-  
родный аналог трис(триметил-  
силил)ванадата — трет.-бутил-  
ванадат, полученный нами с 10%  
выходом реакцией  $V_2O_5$  с  $(CH_3)_3C \cdot$   
 $\cdot SOH$ , — представляет собой бес-  
цветные кристаллы с т. пл. 48°  
и т. кип. 128—130°/20 мм. Все  
трис (триорганосилил) ванадаты  
не растворяются в воде, но гид-  
ролизуются ею с образованием  
соответствующих силолов и  
ортованадиевой кислоты. Склон-  
ность к гидролизу уменьшается  
с увеличением величины органи-  
ческого радикала, связанного с  
кремнием. Следует отметить недо-  
статочную термическую устой-  
чивость трис(триорганосилил)  
ванадатов, которая, однако, вы-  
ше, чем у их органических ана-  
логов. Так, например, трис(ди-  
этилфенилсилил)ванадат при пе-  
регонке в вакууме 2 мм в значи-  
тельной степени распадается с  
образованием низших окислов  
ванадия. Аналогично, хотя и в  
меньшей степени, ведут себя и  
другие трис(триорганосилил)ва-  
надаты.

Свойства синтезированных  
трис(триорганосилил)ванадатов  
представлены в табл. 1.

### Экспериментальная часть

Исходные реагенты.  
 $V_2O_5$ —продажный препарат (ч.  
д. а.).  $VOCl_3$  получена реакцией  
пятиокиси ванадия с хлористым  
тиоилом (7), т. кип. 126°/758 мм.  
Триэтилванадат синтезирован  
реакцией абс. этилового спирта с

Трис(триорганосилил)ванадаты

Соединение	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	Т. пл., °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Выход, %	Si, %		V, %		Получено по схеме
							выч.	найд.	выч.	найд.	
$[(CH_3)_3SiO]_3VO$	118—120	18	—	0,9812	1,4542	43,3	25,19	—	15,23	15,25; 15,19	(1)
$[(CH_3)_2C_2H_5SiO]_3VO$	124—126	7	—	0,9802	1,4670	71,5	22,37	—	13,52	13,57; 13,18	(3) а
$[(C_6H_5)_2CH_3SiO]_3VO$	169—170	5	—	0,9816	1,4730	38,6	20,13	20,06; 20,03	12,17	12,18; 12,02	(1)
	189—192	6	—	0,9830	1,4808	81,0	18,29	18,12; 18,30	11,06	10,99; 11,00	(1)
	182—185	5	—	0,9835	1,4828	94,0	18,29	18,11; 18,39	11,06	11,36; 11,13	(3) а
$[(C_2H_5)_3SiO]_3VO$	198—201	13	—	0,9825	1,4820	76,0	18,29	18,15; 18,27	11,06	10,89; 10,82	(2) б
	170—173	4	—	0,9837	1,4818	85,0	18,29	18,00; 18,16	11,06	10,71; 10,81	(4)
	192—194	7	—	0,9816	1,4812	54,5	18,29	18,00; 18,36	11,06	11,02; 10,86	(2) а
$[(C_6H_5)_2C_2H_5SiO]_3VO$	263—268	1,5	—	0,0767	1,5485	46,0	13,93	14,92; 14,87	8,42	7,44; 7,53	(1)
$[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$	—	—	228	—	$N_g$ 1,689* $N_p$ 1,664	90,0	9,43	9,18; 8,86	5,70	5,51; 5,62	(3) б

\* Определены иммерсионным методом.



$\text{VOCl}_3$  в присутствии аммиака и имел т. кип.  $91^\circ/11$  мм;  $d_4^{20}$  1,167;  $n_D^{20}$  1,5103. Три-*n*-бутилванадат получен с 23% выходом кипячением с обратным холодильником, снабженным водоотборной ловушкой, двойного избытка *n*-бутилового спирта с бензолом и пятиокисью ванадия и имел т. кип.  $154\text{—}156^\circ/10$  мм;  $d_4^{20}$  1,0376,  $n_D^{20}$  1,4915. Триорганосиланолы получены по методике, описанной ранее (4).

**Анализ.** Определение кремния производилось мокрым сожжением навески вещества смесью олеума и азотной кислоты. Осадок кремневой кислоты отфильтровывался и прокаливался при  $900^\circ$ . Ванадий определялся либо упариванием фильтрата с последующим прокаливанием при  $900^\circ$ , либо гидролизом отдельной навески подкисленной водно-спиртовой смесью с последующим выпариванием раствора и прокаливанием осадка  $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $900^\circ$ . Последний метод применялся при анализе низших трис(триалкилсил)ванадатов.

Все разработанные нами методы синтеза трис(триорганосил)ванадатов по схемам (1)—(4) иллюстрируются ниже на примере получения трис(триэтилсил)ванадата. Физические свойства и данные анализа этого соединения, очищенного вторичной перегонкой в вакууме, в каждом отдельном случае приведены в табл. 1. Все остальные трис(триорганосил)ванадаты получены аналогичным образом, за исключением трис(трифенилсил)ванадата, синтезированного по схеме (3) б в среде *o*-ксилола, из которого он и был перекристаллизован.

**Синтез по схеме (1).** Смесь 3,64 г (0,02 г-моля)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 15,9 г (0,12 г-моля) триэтилсиланола (т. кип.  $75/24$  мм,  $n_D^{20}$  1,4340,  $d_4^{20}$  0,8645) и 80 мл бензола нагревалась до кипения с обратным холодильником, соединенным с водоотборной ловушкой, в течение 2 час. За это время выделилось около 1 мл воды. Реакционная смесь отфильтрована и фильтрат после отгонки бензола подвергнут фракционированной перегонке в вакууме. Получено 15,0 г (81%) трис(триэтилсил)ванадата с т. кип.  $188\text{—}192^\circ/6$  мм.

**Синтез по схеме (2). а.** В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой со ртутным затвором, капельной воронкой, обратным холодильником и газовой трубкой, помещалось 250 мл бензола и 16,0 г (0,12 г-моля) триэтилсиланола. К этому раствору при перемешивании и охлаждении прикапывался раствор 7,0 г (0,04 г-моля)  $\text{VOCl}_3$  в 50 мл бензола. Одновременно через реакционную смесь пропускался аммиак, осушенный над твердым КОН. Прикапывание производилось в течение 1 часа таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $8^\circ$ . После прибавления всего  $\text{VOCl}_3$  аммиак пропускался еще в течение 15 мин. Реакция завершалась нагреванием на водяной бане в течение 1 часа при  $80^\circ$ . Реакционная смесь фильтровалась, и фильтрат, после отгонки бензола, фракционировался в вакууме. Выход трис(триэтилсил)ванадата с т. кип.  $192\text{—}194^\circ/7$  мм 10,0 г, или 54,5%.

**б.** К охлажденной до  $-2^\circ$  16,0 г (0,12 г-моля) триэтилсиланола, 80 мл бензола и 8,7 г (0,11 г-моля) пиридина медленно добавлялся раствор 7,0 г (0,04 г-моля)  $\text{VOCl}_3$  в 30 мл бензола, так, чтобы температура смеси не превышала  $+3^\circ$ . После добавления всего раствора  $\text{VOCl}_3$  реакционная смесь нагревалась 2 часа до  $70\text{—}80^\circ$ . По охлаждении реакционная смесь фильтровалась, и фильтрат после отгонки бензола перегонялся в вакууме. Получено 14,0 г (76%) трис(триэтилсил)ванадата с т. кип.  $198\text{—}201^\circ/13$  мм.

**Синтез по схеме (3).** В колбу с елочным дефлегматором помещалось 6,1 г (0,032 г-моля) триэтилванадата, 13,2 г (0,1 г-моля) триэтилсиланола и 0,005 г металлического натрия. Смесь медленно перегонялась, пока при  $78\text{—}84^\circ$  не отогналось 4,0 г этилового спирта. При фракционированной вакуумной перегонке остатка получено 13,0 г (94%) трис(триэтилсил)ванадата с т. кип.  $182\text{—}185^\circ/5$  мм.

**Синтез по схеме (4).** К раствору 16,0 г (0,12 г-моля) триэтилсиланола в 400 мл бензола добавлялось 2,76 г (0,12 г-ат.) металлического

натрия. Смесь кипятилась в течение 8 час. до растворения всего натрия. К полученному триэтилсиланоляту натрия при охлаждении ледяной водой и перемешивании добавлено 6,9 г (0,04 г-моля)  $\text{VOCl}_3$  в 15 мл бензола. Затем реакционная смесь нагревалась в течение 2 час. до 70—80°. После отделения хлористого натрия и отгонки бензола остаток подвергнут фракционированной перегонке в вакууме. Получено 16,0 г (87%) трис(триэтилсилил)ванадата с т. кип. 184—194°/7 мм.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
28 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

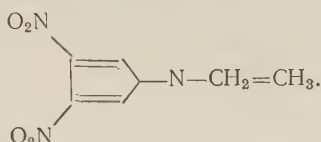
<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Усп. хим., **14**, 261 (1945); E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, The Chemistry of Organometallic Compounds, N. Y., 1957, p. 236. <sup>2</sup> М. Г. Воронков, Ю. И. Скорик, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 503. <sup>3</sup> М. Г. Воронков, В. Н. Згонник, ЖОХ, **27**, 1476 (1957). <sup>4</sup> Б. Н. Долгов, Н. Ф. Орлов, ДАН, **117**, 617 (1957); авт. свид. 110972 (1957). <sup>5</sup> V. A. Zeidler, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4616, 4618 (1957); J. Phys. Chem., **61**, 1174 (1957). <sup>6</sup> D. C. Bradley, J. M. Thomas, Chem. Ind., № 1, 17 (1958). <sup>7</sup> H. Hecht, G. Yanker, H. Schlarman, Zs. anorg. Chem., **254**, 255 (1944).

Г. Б. РАВИЧ и Б. Н. ЕГОРОВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА N-ЭТИЛ-3,4-ДИНИТРОПИРРОЛА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 4 V 1958)

Нами был изучен комплекс методов фазового анализа полиморфизма чистого образца N-этил-3,4-динитропиррола



Исследования препарата проводились посредством дифференциально-термического анализа и систематических дилатометрических наблюдений, благодаря которым были изучены тепловые и объемные эффекты превращений

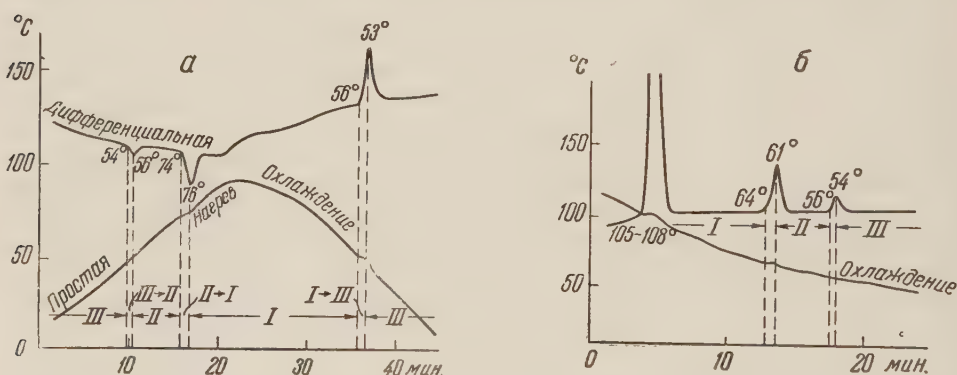


Рис. 1. Термограммы N-этил-3,4-динитропиррола. а — при быстром нагреве и быстром охлаждении, б — при медленном охлаждении. I—III — модификации

в температурном диапазоне от  $-100^{\circ}$  до точки плавления ( $105-108^{\circ}$ ). Результаты исследований характеризуют наличие трех обратимо превращающихся модификаций N-этил-3,4-динитропиррола. Наиболее низкотемпературная форма III при температуре  $54-56^{\circ}$  обратимо превращается (см. рис. 1а) в форму II, которая, в свою очередь, при  $74-76^{\circ}$  обратимо превращается в фазу I.

Как показывает вид дифференциально-термических кривых охлаждения, записанных на пирометре Н. С. Курнакова при быстром охлаждении (рис. 1а) сантиграммовых навесок (микрометодика, скорость охлаждения  $3-3,5$  град/мин.), превращение  $I \rightarrow II$  не фиксируется, а превращение  $II \rightarrow III$  выявляется с большой четкостью. При этом обращает на себя внимание то обстоятельство, что суммарный эффект поглощения тепла при превращениях  $III \rightarrow II$  и  $II \rightarrow I$  на кривой нагревания (рис. 1а) с хорошим приближением соответствует абсолютному значению противоположного по знаку (экзотермического) эффекта в зоне температуры превращения модифика-



ций  $II \rightarrow III$ , что обусловлено, по-видимому, задержкой превращения  $I \rightarrow II$  вплоть до температуры  $55^\circ$ . Надо полагать, что при этой температуре происходит фазовый переход  $I \rightarrow III$ . Это подтверждается еще и тем, что непосредственно по окончании одного цикла нагревание — охлаждение при последующем нагревании неизменно выявлялись те же два эффекта.

В отдельных случаях при меньших скоростях охлаждения удавалось получать кривые несколько иного вида, где тепловой эффект перехода модификаций  $I \rightarrow II$  отделялся от теплового эффекта перехода  $II \rightarrow III$ , однако экстремум превращения  $I \rightarrow II$  неизменно смещался ниже по оси температур и фиксировался не при  $74^\circ$ , а при  $60-65^\circ$  (см. рис. 1б).

Таким образом, дифференциально-термический анализ, позволяющий объективно фиксировать результаты весьма быстрого (неравновесного) охлаждения малых образцов, регистрировал существенный сдвиг в температуре фазового превращения  $I \rightarrow II$  (по сравнению с температурой  $II \rightarrow I$ ) в зависимости от условий охлаждения и предыстории образца.

Указанный температурный гистерезис в превращениях фаз  $I \rightleftharpoons II$  особенно отчетливо выявлялся на dilatометрических кривых, которые мы, получали как визуально, так и посредством автоматической записи, используя комплексную dilatометрическую установку, состоящую из электронного dilatометра конструкции А. В. Панова и вертикального оптиметра системы ИКВ. При этом применялись образцы цилиндрической формы диаметром 4 и высотой 4,55 мм.

Не останавливаясь на характеристике конструкций электронного dilatометра (1) и dilatометра на базе оптиметра (2), которые уже приводились в печати, ограничимся кратким описанием разработанного нами узла совмещения приборов, позволяющего производить визуальную регистрацию абсолютных удлинений и относить последние к автоматически записываемому ходу температурных и dilatометрических кривых, регистрируемых от емкостного датчика dilatометра А. В. Панова на самопишущем потенциометре ЭПП-09. Как видно из рис. 2, тепловое расширение образца 1 передается на внутреннюю кварцевую трубку 2, которая, в свою очередь, перемещает в вертикальном направлении измерительный шток оптиметра 3 и одновременно меняет расположение верхней подвижной пластины 4 емкостного датчика относительно неподвижной нижней пластины 5.

Электронный dilatометр А. В. Панова, обладающий высокой чувствительностью порядка  $10^{-5}$  мм и позволяющий производить dilatометрические измерения при очень быстрых нагревах образца, дает только качественную картину dilatометрических эффектов при фазовых превращениях и неудобен для непосредственной количественной характеристики этих эффектов. Поэтому объединение указанного dilatометра с оптиметром в единой установке дало возможность устранить указанный недостаток и получить вполне определенные данные, позволяющие легко рассчитывать

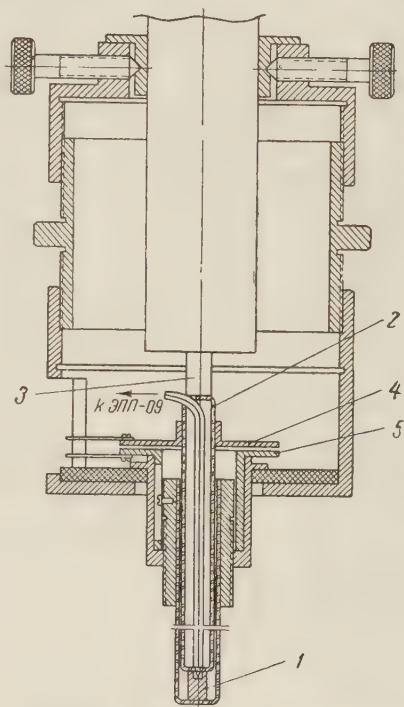


Рис. 2. Сборочный узел одновременной передачи удлинений на емкостной датчик и оптикомеханическую систему оптиметра. Объяснение в тексте

как величину линейных усадок при фазовых превращениях, так и коэффициент линейного расширения отдельных фаз.

На рис. 3 изображены температурная и дилатометрическая кривые, записанные на диаграммной бумаге ЭПП-09. Нагрев производился от комнатной температуры до температуры, близкой к точке плавления, после чего образец охлаждался. И при нагреве, и при охлаждении отчетливо выявляются области существования фаз I, II, III и фазовые переходы III→II, II→I, а также I→II и II→III при температурах, совпадающих с дан-

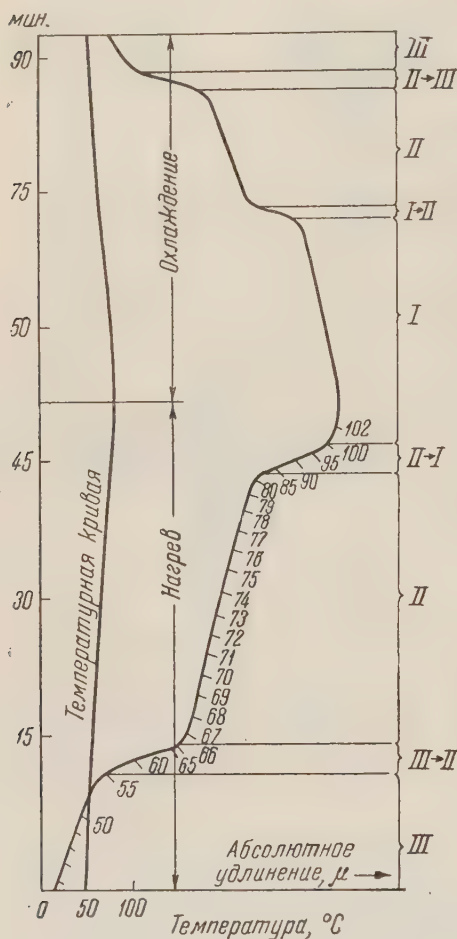


Рис. 3. Дилатометрическая кривая, записанная на автоматическом электронном дилатометре, совмещенном с оптиметром. I — III—модификации

ными дифференциально-термического анализа (см. рис. 1). Абсолютное удлинение во время опытов отмечалось непосредственно на дилатометрической кривой, записываемой автоматически от емкостного датчика. Это позволяло получать величины линейных усадок при фазовых переходах непосредственно во время измерений, так как не требовалась дополнительная обработка данных.

Как видно из дилатометрических кривых, обратимые превращения

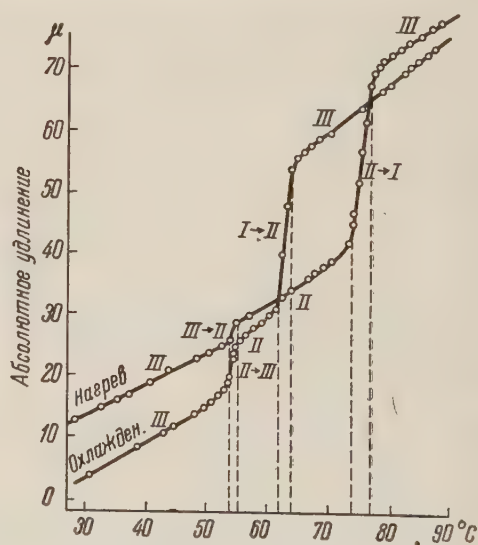


Рис. 4. Дилатометрические кривые гистерезиса превращения I—II, полученные на оптиметре

фаз III→II и II→I сопровождаются значительным увеличением линейных размеров, особенно заметным для превращения II→I, где оно достигает порядка 0,6% от размеров образца.

Вид кривых, полученных посредством одного вертикального оптиметра (см. рис. 4), принципиально тождественен с видом кривых, записанных на электронном дилатометре. Это позволило в дальнейшем ограничиться визуальным наблюдением дилатометрических эффектов превращений, причем дало возможность снять дилатометрическую кривую с образца, термостатированного при различных температурах.

Большой интерес представляет сопоставление кривых дилатометрического расширения (нагревание) и дилатометрического сжатия (охлаждение), которые периодически записывались для одного и того же образца.

Отметим, что кривая дилатометрического расширения обычно с хорошим приближением воспроизводит предварительно полученную кривую охлаждения. Вместе с тем, во всех случаях превосходно выявлялась область гистерезиса превращения фаз  $I \rightleftharpoons II$ , который удавалось сузить, устанавливая достаточно длительное термостатирование образца в температурной зоне превращения.

Возможно, что гистерезис в превращении  $I \rightleftharpoons II$  обусловлен значительным различием относительных изменений удельных объемов фаз (по сравнению с превращением  $II \rightleftharpoons III$ ). Средняя величина относительного изменения объема при переходе  $I \rightleftharpoons II$  составляет 1,8%, а при превращении  $II \rightleftharpoons III$  только 0,4%. В связи с этим интересно отметить, что, как указывает Н. Н. Сирота (<sup>3</sup>), именно различие в относительных изменениях удельных объемов фаз оказывает значительное влияние на величину гистерезиса превращения, поскольку оно входит в квадрате в уравнение, определяющее влияние ряда физических и термодинамических характеристик вещества на величину гистерезиса.

Не вызывает сомнения то, что подобный гистерезис в превращениях, обусловленный неравновесностью фазовых переходов N-этил-3,4-динитропиррола, представляет собой, как уже отмечалось нами ранее (<sup>4</sup>), весьма типичное явление также и для других органических веществ.

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность проф. С. С. Новикову за предоставление образца N-этил-3,4-динитропиррола.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
25 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Н. Кидин, А. В. Панов, Зав. лаб., № 1, 48 (1957). <sup>2</sup> Л. А. Гайваронский, К. В. Попов, Зав. лаб., № 8, 986 (1953). <sup>3</sup> Н. Н. Сирота, ДАН, 59, № 7, 1309 (1948). <sup>4</sup> Г. Б. Равич, Усп. хим., 21, в. 9, 1117 (1952).



ИН ШЭН-КАН, А. Н. ПРАВЕДНИКОВ и академик С. С. МЕДВЕДЕВ

# О МЕХАНИЗМЕ СШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

При взаимодействии  $\gamma$ -кванта с молекулой происходит выбивание электрона с одной из ее орбит и, следовательно, образование положительного иона. При разряде иона тепловым электроном образуются сильно возбужденные молекулы, распадающиеся с образованием свободных радикалов. Следовательно, образование поперечных связей должно быть связано с протеканием вторичных процессов с участием радикалов.

Исследование кинетики процесса сшивания показало, что скорость процесса постоянна во времени и пропорциональна интенсивности излучения в первой степени. Наиболее простым предположением о механизме сшивания является предположение о том, что образование поперечных связей при радиолизе происходит в результате рекомбинации полимерных радикалов, образующихся при разрыве связей  $C-H$ , а также в результате присоединения полимерных радикалов к двойным связям полимерных молекул. Скорость сшивания в этом случае будет, очевидно, равна

$$v = k_1 n^2 + k_2 nA$$

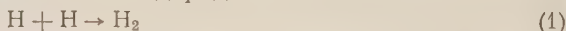
( $n$  и  $A$  — концентрации радикалов и двойных связей, соответственно). Эта схема приводит к экспериментально наблюдаемым соотношениям только при  $n = \text{const}$  и  $A = \text{const}$ .

Накопления в ходе облучения в полимере двойных связей указывают, что стационарное состояние относительно концентраций двойных связей и свободных радикалов не достигается. Постоянство скорости сшивания во времени, следовательно, указывает на незначительную роль реакции рекомбинации радикалов и присоединения радикалов к двойным связям, что, по-видимому, связано с крайне низкими скоростями диффузии полимерных молекул в твердом полимере.

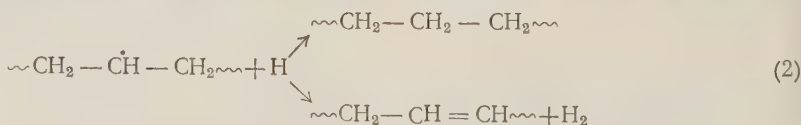
Для понимания механизма процессов, приводящих к образованию поперечных связей, необходимо рассмотреть протекающие в облучаемом полимере радикальные реакции, в частности реакции с участием атомарного водорода.

Атомарный водород, образовавшийся в результате разрыва связи  $C-H$  полимерной молекулы под действием излучения, обладает в первый момент повышенной энергией. Этот атом может или растерять свою избыточную энергию, или прореагировать по одной из ниже приведенных реакций:

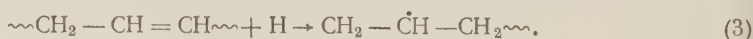
1. Взаимодействие с другим атомом водорода



2. Взаимодействие с образовавшимися в ходе облучения свободными радикалами



3. Взаимодействие с двойными связями



4. Отрыв атома водорода от полимерной молекулы





Скорости реакций с участием «горячего» атома водорода будут определяться не столько величинами энергий активации этих реакций, сколько вероятностью столкновения атома водорода с той или иной группировкой. В карбоцепных полимерах концентрация групп  $\text{CH}_2$  на несколько порядков выше концентраций атомов Н, свободных радикалов или двойных связей и, следовательно, «горячий» атом водорода будет реагировать преимущественно по реакции (4) с образованием полимерного радикала в непосредственной близости от места разрыва связи  $\text{C}-\text{H}$ . Рекомбинация таких близко расположенных первичного радикала и радикала, образовавшегося по реакции (4), приводит к образованию поперечных связей. Скорость сшивания по этому механизму, очевидно, не зависит от температуры образца.

Реакции с участием атомарного водорода, «растерявшего» свою избыточную энергию, будут подчиняться обычным закономерностям. Скорости диффузии газов в полимерах сравнительно невелики, и поэтому принимая во внимание, что концентрации радикалов и связей  $\text{C}=\text{C}$  в них при облучении очень низки, поэтому в полимерах типа полиэтилена атомы «холодного» водорода будут реагировать главным образом по реакции (4).

Радикалы, образовавшиеся по реакции (4), протекающей с участием «холодных» атомов водорода, смогут прорекомбинироваться с первичными радикалами только на сравнительно небольшом расстоянии от места образования атома Н. Скорость сшивания в этом случае будет, очевидно, зависеть от температуры образца, так как повышение температуры будет приводить, с одной стороны, к увеличению вероятности протекания реакции (4) на небольших расстояниях от места разрыва связи  $\text{C}-\text{H}$ , а с другой — вследствие увеличения подвижности полимерных цепей — к вовлечению в реакцию рекомбинации радикалов, образовавшихся на сравнительно больших расстояниях от места расположения первичного радикала.

Отрыв атома водорода от полимерной цепи (реакция (4)) сопряжен с переходом соответствующего участка цепи от тетраэдрической конфигурации к плоской. В случае полимеров этот переход связан с перемещением участков полимерных цепей, что должно привести к повышению энергии активации реакции (по сравнению с энергиями активации аналогичных реакций в случае низкомолекулярных соединений). Особенно сильное повышение энергии активации, а следовательно, и снижение скорости сшивания, должно наблюдаться при переходе к застеклованному полимеру.

Как видно из рис. 1, скорости сшивания полиэтилена и поливинилхлорида при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$  (соответственно,  $-80$  и  $+80^\circ$ ) практически не зависят от температуры, т. е. что в этом случае «холодные» атомы водорода практически не участвуют в реакциях, приводящих к образованию поперечных связей. При температурах выше  $T_g$  скорость сшивания возрастает с температурой (в реакцию сшивания вовлекаются «холодные» атомы водорода).

В застеклованном полимере «холодные» атомы водорода также должны участвовать в реакции (4), однако образующиеся при этом радикалы из-за стерических препятствий не могут прорекомбинировать с первичным радикалом и остаются в полимере в «замороженном» состоянии. Вследствие этого при выдерживании облученных при комнатной температуре образцов полистирола ( $T_g = 80^\circ$ ) или поливинилхлорида в течение некоторого времени при  $90-100^\circ$  наблюдается дополнительное сшивание (табл. 1). Прогрев полистирола при более высокой температуре ( $140-145^\circ$ ) приводит к снижению степени сшивания; причины этого снижения будут рассмотрены ниже.

Отрыв атома водорода от боковой группировки (метильной, изопропильной и пр.) не связан с перемещением участков полимерных цепей в переходном состоянии и поэтому имеет практически ту же энергию активации, что и соответствующие реакции в случае низкомолекулярных соединений, причем стеклование полимера не должно оказывать влияния на скорость этой реакции. Поэтому в полимерах, содержащих достаточно большое

число таких группировок, «холодные» атомы водорода будут принимать участие в реакциях сшивания и ниже температуры стеклования.

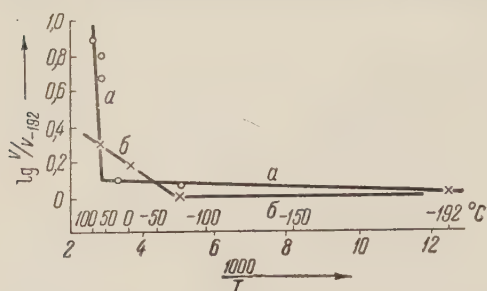


Рис. 1. Влияние температуры на скорость сшивания полиэтилена и поливинилхлорида при облучении  $\gamma$ -излучением. *а* — полиэтилен, 35 Мг, *б* — поливинилхлорид, 24 Мг. Число поперечных связей (в условных единицах) рассчитывалось из данных о набухании образцов в толуоле (полиэтилен) и дихлорэтано (поливинилхлорид).  $V$  и  $V_{-192^\circ}$  — скорости сшивания соответственно при температуре  $t$  и  $-192^\circ$

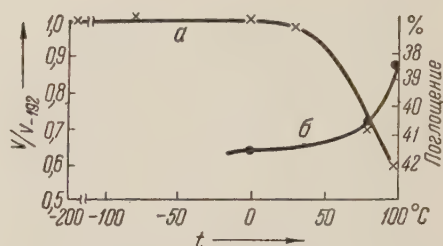


Рис. 2. Влияние температуры на скорость сшивания полимера строения  $\left( \begin{array}{c} -\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$  (*а*) и на скорость образования транс-виниленовых двойных связей (поглощение в области  $964\text{ см}^{-2}$ ) (*б*). Скорости сшивания рассчитывались из данных о набухании в толуоле.  $V$  и  $V_{-192^\circ}$  — скорости сшивания соответственно при температуре  $t$  и  $-192^\circ$

С целью проверки этого предположения было исследовано действие  $\gamma$ -излучения на полимеры строения  $\left( \begin{array}{c} -\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ , полученные разложе-

Таблица 1

Влияние прогрева на степень сшивания облученных полимеров.  $t_{\text{обл}} = 25^\circ$

Доза, Мг	Последующая обработка	$I_0/l^{**}$	$n_{\text{пр}}/n_{\text{бпр}}^*$	Примечание
Поливинилхлорид				
98	Без прогрева	0,613	1,76	Дополнительное сшивание
98	Прогрев 4 часа при $90^\circ$	0,685		
Полистирол				
185	Без прогрева	0,334	1,56	Дополнительное сшивание
185	Прогрев 4 часа при $15^\circ$	0,365		
204	Без прогрева	0,353	0,662	Снижение степени сшивания
204	Прогрев 4 часа при $140^\circ$	0,325		
195	Без прогрева	0,340	0,400	Снижение степени сшивания
195	Прогрев 2 часа при $145^\circ$	0,283		
225***	Образец растворим			Образуется гель-фракция

\* Число поперечных связей  $n$  (в условных единицах) рассчитывалось из данных о степени набухания  $V$  образца по уравнению  $n_{\text{пр}}/n_{\text{бпр}} = (V_{\text{бпр}}/V_{\text{пр}})^{1/3}$ ; индексы пр и бпр — соответственно, прогретый и непрогретый образцы. Набухание поливинилхлорида в дихлорэтано, полистирола — в толуоле.

\*\*  $I_0/l$  — отношение длины исходного образца к длине набухшего облученного образца

\*\*\* Температура облучения  $130-135^\circ$ .

нием смеси диазометана и диазоэтана в присутствии  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ . Высокие скорости сшивания этого полимера в застеклованном состоянии ( $T \approx -80^\circ$ ), в 2,5 раза превышающие скорость сшивания полиметилена при этих условиях, и постоянство скорости сшивания в интервале тем-

ператур—190—+35° указывают на то, что в полимерах такого типа не только «горячие», но и «холодные» атомы водорода практически полностью перехватываются на очень близком расстоянии от места образования первичного радикала.

Возрастание скорости сшивания в 2,7 раза наблюдается и при введении в полистирол в пара-положение изопропильных группировок (обработкой полистирола изопропилхлоридом в присутствии  $AlCl_3$  (табл. 2)).

О высоких скоростях реакции (4) в случае полимеров, содержащих боковые группировки, свидетельствует также и тот факт, что прогрев изопропилированного полистирола, облученного в застеклованном состоянии при температуре выше  $T_c$ , не приводит к дополнительному сшиванию (табл. 3).

При облучении сополимеров типа  $\left( \begin{array}{c} -C_3H_6-CH_2- \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_n$  при 35—100° наблюдается резкое уменьшение скорости сшивания, сопровождающееся увеличением скорости накопления транс-виниленовых двойных связей (оценено по поглощению в области 964 см<sup>-1</sup>) (рис. 2). Этот эффект, по-видимому, связан с протеканием реакции передачи цепи, в результате которой радикалы изопропильного типа превращаются в радикалы трет-бутильного. Последние при взаимодействии с радикалами изопропильного типа в значительной степени диспропорционируют <sup>(1)</sup>, что и приводит к снижению скорости сшивания и к увеличению скорости накопления в полимере двойных связей.

Таблица 3  
Влияние прогрева на степень сшивания облученного изопропилированного полистирола  $t_{обл} = 25^\circ$

Доза, Мг	Последующая обработка	$l_0/l^*$	$n_{пр}/n_{бр}^*$
204	Без прогрева	0,410	1,0
204	Прогрев 4 часа при 100°	0,414	

\* См. примечание к табл. 1.

изотактического полипропилена происходит не сшивание, а деструкция полимерных молекул. Однако этот вывод, по всей вероятности, ошибочен. Снижение молекулярного веса связано, по-видимому, не с радиационно-химической, а с термической деструкцией полимера, протекающей при нагревании образца до ~150°, при определении его молекулярного веса. Аналогичные результаты были получены нами при прогреве полистирола, облученного при комнатной температуре до 140—145°, или при облучении полистирола при 135°. Приведенные в табл. 1 данные показывают, что в то время как прогрев образца при 90—95° увеличивает степень сшивания, прогрев при 140—145° заметно ее снижает. Полученные результаты дают основание считать, что определяющим в процессах термической деструкции полимеров является акт возникновения свободного радикала внутри цепи.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. Kraus, J. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 79, 5921 (1957). <sup>2</sup> R. Black, B. Lyons, Nature, 180, 1346 (1957).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ и Ю. В. ЦЕХАНСКАЯ

**КОНВЕКТИВНАЯ ДИФфуЗИЯ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ  
ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 8 V 1958)

В. Г. Левич<sup>(1)</sup> вывел уравнение конвективной диффузии в жидких растворах к поверхности вращающегося диска для турбулентного режима:

$$I \approx \frac{0,01 c_0 s}{\alpha \text{Pr}^{3/4}} (a\omega) \left( \frac{\nu}{a^2 \omega} \right)^{1/4}, \quad (1)$$

где  $I$  — диффузионный поток,  $s$  — площадь диска,  $a$  — радиус диска,  $c_0$  — концентрация вещества в ядре раствора,  $\omega$  — угловая скорость вращения диска,  $\nu$  — кинематическая вязкость раствора,  $\alpha$  — универсальная постоянная.

Уравнение (1) выведено в согласии с представлениями Л. Д. Ландау<sup>(2)</sup> и В. Г. Левича<sup>(3)</sup> о природе турбулентного движения в жидкостях вблизи твердой поверхности и в противоречии с представлениями Л. Прандтля<sup>(4)</sup> и Т. Кармана<sup>(5)</sup>.

Насколько известно авторам, единственной экспериментальной проверкой уравнения (1) является работа И. А. Багоцкой<sup>(6)</sup>, которая доказала, что диффузионный поток пропорционален коэффициенту диффузии в степени  $3/4$ , а не в первой степени, как это следует из теории Л. Прандтля и Т. Кармана.

Авторы решили экспериментально подтвердить справедливость уравнения (1), показав постоянство универсальной константы  $\alpha$ , входящей в это уравнение. Вторая цель работы состояла в определении численного значения  $\alpha$ , что само по себе представляло интерес.

Для экспериментальной проверки уравнения (1) авторы измерили скорость растворения терефталевой кислоты, практически нерастворимой в воде<sup>(7)</sup>, в разбавленных водных растворах вода — триэтиламин, вода — гексаметиленамин и вода — аммиак методом вращающегося диска при турбулентном режиме. Прибор для измерения скорости растворения и методика проведения опыта описаны в<sup>(8)</sup>.

Результаты измерений диффузионных потоков вместе со всеми данными, необходимыми для вычисления значения  $\alpha$ , приведены в табл. 1. Погрешность определения диффузионных потоков при турбулентном режиме была равна 3—6%.

Значения коэффициентов диффузии аммиака и гексаметиленамин при различных температурах авторы вычислили по данным о скорости растворения терефталевой кислоты в разбавленных водных растворах аммиака и гексаметиленамин при ламинарном режиме по уравнению В. Г. Левича<sup>(2)</sup>:

$$I = 0,62 D^{1/2} \nu^{-1/4} \omega^{1/2} c_0. \quad (2)$$

Значение коэффициента диффузии триэтиламина при  $17^\circ$  было взято равным  $0,43 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup>.<sup>(8)</sup> Кинематическую вязкость разбавленных водных растворов аммиака приняли равной кинематической вязкости



Таблица 1

Значение универсальной постоянной  $\alpha$ , входящей в уравнение В. Г. Левича для конвективной диффузии при турбулентном режиме

Раствор	$C_0$ , ммоль щелочи $\times$ $\times$ см $^{-3}$	$I$ , ммоль щелочи $\times$ $\times$ см $^{-2}$ .сек. $^{-1}$	$t$ , °C	$\nu \cdot 10^3$ см $^2$ .сек. $^{-1}$	$D \cdot 10^5$ см $^2$ .сек. $^{-1}$	$Re = \frac{\alpha^2 \omega}{\nu}$	$\alpha$
Вода — аммиак	0,5	0,040	67,5	0,45	6,0	119000	0,16
	0,5	0,052	67,5	0,45	6,0	179000	0,16
	0,5	0,023	40,0	0,65	3,5	82500	0,15
	0,5	0,032	40,0	0,65	3,5	124000	0,14
	0,5	0,016	30,0	0,80	2,6	67000	0,14
	0,5	0,018	30,0	0,80	2,6	100000	0,14
Вода — гексаме- тиленмин	0,2	0,0035	40,0	0,75	1,0	71500	0,14
	0,2	0,0055	40,0	0,75	1,0	107000	0,13
	0,2	0,0055	40,0	0,75	1,0	251000	0,13
	0,2	0,0030	30,0	0,9	0,72	59600	0,12
	0,2	0,0045	30,0	0,9	0,72	89300	0,11
	0,2	0,0045	30,0	0,9	0,72	209000	0,11
Вода — триэтил- амин	0,2	0,0020	17,0	1,06	0,43	50600	0,14
	0,2	0,0027	17,0	1,06	0,43	75800	0,11

воды <sup>(9)</sup>, растворов триэтиламина — по данным <sup>(10)</sup>, а кинематическую вязкость растворов гексаметиленмин — вода определили вискозиметром Гепплера. Итак, среднее значение  $\alpha$  равно 0,13. Вероятная ошибка отдельного измерения  $\alpha$  была  $\pm 0,01$ , а вероятная ошибка среднего значения  $\alpha \pm 0,003$ . Таким образом,  $\alpha$  сохраняет свое значение постоянным, независимо от природы диффундирующего вещества, при изменении коэффициентов диффузии в пятнадцать раз (от  $6,0 \cdot 10^{-5}$  до  $0,43 \cdot 10^{-5}$  см $^2$  сек. $^{-1}$ ) и изменении чисел Рейнольдса от  $\sim 5 \cdot 10^4$  до  $\sim 2,5 \cdot 10^5$ .

Постоянство значения универсальной константы  $\alpha$ , входящей в уравнение (1), является подтверждением справедливости взглядов Л. Д. Ландау и В. Г. Левича на природу турбулентного движения в жидкостях вблизи твердой поверхности.

Научно-исследовательский и проектный институт  
азотной промышленности

Поступило  
7 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952.  
Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1944. <sup>2</sup> В. Г. Левич, Acta Physicochim. URSS, 19, 117 (1943). <sup>3</sup> Л. Прандтль, Phys. Zs., 1, 1072 (1910); 29, 487 (1927). <sup>4</sup> Т. Карман, Сборн. Проблемы турбулентности, М., 1936. <sup>5</sup> И. А. Багоцкая, ДАН, 85, 1057 (1952). <sup>6</sup> J. D'Ars, E. Lax, Taschenrechner für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943. <sup>7</sup> И. Р. Кричевский, Ю. В. Целанская, ЖФХ, 30, 2315 (1956). <sup>8</sup> E. N. Dorsey, Properties of Ordinary Water-substance, N.-Y., 1940. <sup>9</sup> F. Kohler, Monatsh. f. Chem., 82, 913 (1951).

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и В. П. ПЕРСИАНЦЕВА

## ВЛИЯНИЕ АДсорбции ЛЕтучих ИНгибиторов НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 V 1958)

За последние годы был разработан новый весьма эффективный метод защиты изделий и приборов от атмосферной коррозии. Сущность метода заключается в том, что в замкнутое пространство, где помещается прибор, вносят химические соединения, обладающие определенным давлением

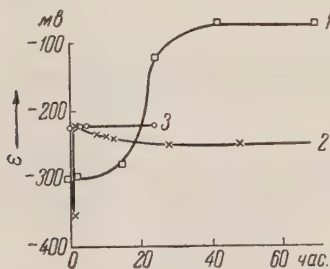


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала железного электрода от характера адсорбции бензиламина. 1 — электрод выдержки в парах бензиламина до нанесения пленки 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 — электрод выдержан в парах бензиламина после нанесения пленки 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3 — на электрод нанесена пленка 25% раствора бензиламина в 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (толщина слоя 160  $\mu$ )

пара, так называемые летучие ингибиторы, которые, насыщая воздушное пространство, полностью предотвращают коррозию. Механизм их действия почти не изучен, хотя о нем было высказано много предположений и догадок (<sup>1</sup>).

Исходя из электрохимической теории коррозии металлов, наиболее вероятным было предположить, что тормозящее действие летучих ингибиторов связано со способностью адсорбированных на металлической поверхности соединений изменять кинетику электродных реакций, обуславливающих коррозионный процесс (<sup>2</sup>).

Процесс адсорбции изучался нами электрохимическими методами (измерение стационарных потенциалов), что одновременно давало возможность получить данные и о направлении изменения электрохимической кинетики.

Обычные методы исследования ингибиторов в условиях, когда они заранее вводятся в электролит, очень далеки от реальных условий использования летучего ингибитора, адсорбирующегося обычно из газовой фазы, и не позволяющие, поэтому, как будет показано ниже, установить специфические особенности действия подобных соединений.

В настоящей работе был применен метод исследования электрохимической кинетики в тонких слоях электролитов, разработанный одним из авторов (<sup>3</sup>). Методика была усовершенствована в таком направлении, чтобы можно было наносить на поверхность электрода пленки электролитов после адсорбции им ингибитора из газовой фазы без нарушения герметичности пространства.

В качестве летучих ингибиторов изучались бензиламин ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ) и морфолин ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ). Предварительно опытами было установлено, что эти соединения хорошо защищают железо от коррозии.

На рис. 1 представлена зависимость потенциала железа от времени предварительной выдержки электрода в атмосфере, насыщенной бензиламином (кривая 1). Из рисунка видно, что адсорбция ингибитора сдвигает

стационарный потенциал в положительную сторону. С увеличением времени выдержки электрода в атмосфере, насыщенной парами ингибитора, наблюдаемый эффект увеличивается, достигая по истечении определенного времени постоянного значения, которое для бензиламина составляет примерно 40—50 час. Очевидно, что за этот период наступает полное насыщение поверхности ингибитором. Сдвиг потенциала при этом достигает более 200 мв.

Интересно отметить, что адсорбция этого же ингибитора из газовой фазы, протекающая, однако, в условиях, когда на поверхности металла имеется тонкий слой электролита, приводит к гораздо меньшим эффектам (см. кривую 2). В последнем случае потенциал железа сдвигается всего на 50—60 мв.

Адсорбция летучего ингибитора из концентрированного раствора ингибитора (25%) в сернокислом натрии 0,01 N также не в состоянии сдвинуть стационарный потенциал железа на такую величину, которую мы регистрируем при адсорбции ингибитора из газовой фазы (см. кривую 3). Последнее, очевидно, обусловлено преимущественной адсорбцией ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Таким образом, следует заключить, что адсорбция ингибитора из газовой фазы приводит к более значительным сдвигам потенциала, а стало быть и к более высокой степени пассивации электрода.

Адсорбционная связь ингибитора с металлической поверхностью и устойчивость пассивного состояния могут быть в некоторой степени охарактеризованы данными по изменению потенциала металла во времени после нанесения на его поверхность пленки электролита.

На рис. 2 показаны кривые изменения стационарного потенциала железа во времени в зависимости от времени предварительной выдержки металла в атмосфере летучего ингибитора (бензиламина).

Потенциал электрода, не выдержанного предварительно в атмосфере летучего ингибитора, со временем разблагораживается (кривая 1). Кратковременная выдержка электрода в парах летучего ингибитора практически не меняет начальный потенциал электрода. Со временем, вследствие активирования электролитом поверхности электрода, а возможно и адсорбционного вытеснения ионами сульфата с поверхности электрода кислорода, потенциал железа начинает разблагораживаться (кривые 2 и 3). (Интересно отметить, что вначале поверхность электрода приобретает более отрицательные потенциалы, чем в отсутствие ингибитора. Последнее явление, возможно, связано с тем, что предварительная адсорбция органического катиона, образующегося при гидролизе ингибитора, облегчает адсорбцию анионов.)

В дальнейшем, вследствие адсорбции ингибитора из газовой фазы, происходящей через пленку, начинают сказываться уже пассивирующие свойства ингибитора и потенциал электрода сдвигается все более и более в положительную область потенциалов (кривые 2, 3).

По мере увеличения времени предварительной выдержки электрода в атмосфере паров ингибитора потенциал металла становится все более

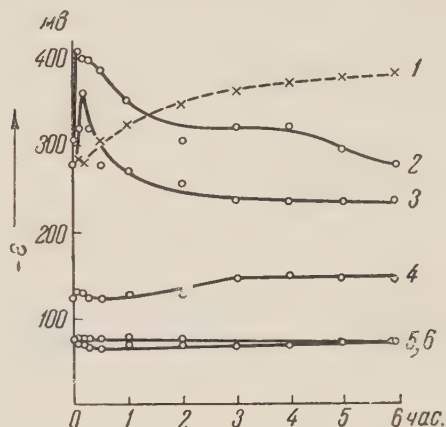


Рис. 2. Изменение стационарного потенциала железного электрода во времени в зависимости от времени предварительного контакта электрода с парами бензиламина. Электролит — 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (толщина слоя 160  $\mu$ ). 1 — без летучего ингибитора. Время предварительного контакта электрода с парами бензиламина до нанесения пленки электролита: 2 — 1 час., 3 — 17 час., 4 — 24 часа, 5, 6 — 42—72 часа



устойчивым (кривые 4, 5, 6), активирующего влияния электролита не наблюдается. Потенциал сильно сдвинут в положительную сторону (кривые 5 и 6), что указывает на устойчивость пассивного состояния.

Аналогичное же влияние на электрохимическое поведение железного электрода оказывает и адсорбция морфолина. Зависимость потенциала от времени выдержки электрода в атмосфере, насыщенной парами морфолина (рис. 3, кривая 1) подобна той, которая рассмотрена выше. Время предельного насыщения поверхности ингибитором для морфолина, однако, примерно в два раза меньше, чем у бензиламина. Уже при незначительном времени контакта электрода с парами этого соединения потенциал сдвигается сильно (на 180—200 мВ) в положительную сторону. Так же как у бензиламина, адсорбция морфолина через пленку вызывала гораздо меньший эффект (кривая 2). Более того, в начальный период потенциал железа разлагается, что обусловлено активированием поверхности электро-

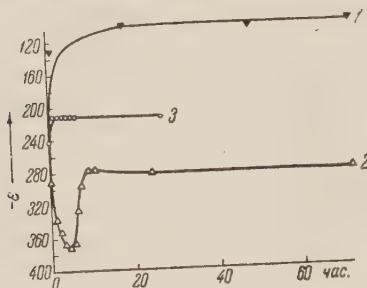


Рис. 3

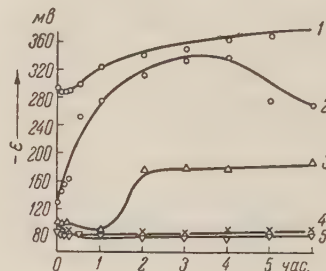


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала железного электрода от характера адсорбции морфолина. 1 — электрод выдержан в парах морфолина до нанесения пленки 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 — электрод выдержан в парах морфолина после нанесения пленки 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3 — на электрод нанесена пленка 25% раствора морфолина в 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (толщина слоя 160  $\mu$ )

Рис. 4. Изменение стационарного потенциала железного электрода во времени в зависимости от времени предварительного контакта электрода с парами морфолина. Электролит 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , толщина слоя 160  $\mu$ . 1 — без летучего ингибитора. Время предварительного контакта электрода с парами морфолина до нанесения пленки электролита, 2 — 1 час., 3 — 17 час., 4, 5 — 42—72 часа

литом в условиях, когда адсорбция ингибитора, очевидно, еще слаба или вовсе не произошла. После некоторого времени потенциал электрода начинает облагораживаться, что объясняется адсорбцией паров морфолина пленкой электролита и последующей адсорбцией электродом ингибитора из раствора. Потенциал со временем устанавливается на постоянном уровне, однако он не достигает тех значений, которые приобретает электрод при предварительной адсорбции ингибитора из газовой фазы. Адсорбция морфолина из раствора, в котором концентрация ингибитора была весьма большой (25%), также давала меньший эффект (кривая 3). Потенциал такого электрода в пленке 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  близок к потенциалу электрода, предварительно подвергнутого действию паров морфолина в течение весьма малого времени. Потенциал не изменяется при этом с увеличением времени выдержки электрода под раствором и не приобретает значений, характерных для электрода, достигшего состояния полного насыщения поверхности из газовой фазы.

Прочность связи морфолина с металлической поверхностью, его пассивирующие свойства характеризуются кривыми изменения потенциала во времени после нанесения на электрод, который был предварительно выдержан в атмосфере паров морфолина, пленки 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 4). Неполное насыщение поверхности электрода ингибитором (выдержанным в течение 1 и 17 час.) делает потенциал еще неустойчивым (кривые 2 и 3). Однако после 48 час. контакта электрода с летучим ингибитором потенциал

сдвигается сильно в положительную сторону и становится стабильным (кривые 4 и 5). Последнее указывает на то, что пассивное состояние электрода в присутствии морфолина весьма устойчиво. Таким образом мы приходим к заключению, что летучие ингибиторы адсорбируются металлической поверхностью и изменяют сильно ее электрохимические свойства. Наибольшее смещение стационарного потенциала наблюдается при предварительной адсорбции электродом ингибитора из газовой фазы. В этом случае достигается максимальное насыщение поверхности ингибитором и значительная устойчивость пассивного состояния.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. R. Baker, Ind. and Eng. Chem, 46, 12, 2592 (1954); E. G. Strond, W. H. J. Vernon, J. Appl. Chem., 2, 4, 166 (1952); A. Wachter, T. Sky, N. Stillman, Corrosion, 7, 9, 284 (1951); С. Д. Бесков, С. А. Балезин, В. П. Баранник, Ингибиторы коррозии, сборн. № 2, М., 1957. <sup>2</sup> И. Л. Розенфельд, Ингибиторы коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, 1953. <sup>3</sup> И. Л. Розенфельд, Т. И. Павлуцкая, Зав. лаб., 21, 4, 37 (1955).

Н. Н. ТИХОМИРОВА, Б. В. ЛУКИН, Л. Л. РАЗУМОВА  
и член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И РЕНТГЕНОГРАФИЕЙ

В последние годы методом электронного парамагнитного резонанса (э. п. р.) было показано, что в продуктах карбонизации различных органических соединений образуются свободные радикалы, концентрация которых достигает  $10^{19}$ — $10^{20}$  г $^{-1}$  (1). Метод э. п. р. поглощения позволяет непосредственно обнаруживать в исследуемой системе свободные радикалы, определять их концентрацию; на основании анализа формы линии поглощения и ширины ее можно делать заключения о свойствах свободных валентностей и об их взаимодействии с окружающими атомами.

Для выяснения возможностей, открывающихся при совместном исследовании структуры карбонизованных веществ методом э. п. р. и рентгенографии, нами проведено изучение структурных изменений, происходящих при карбонизации поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида (ПВДХ). Карбонизация проводилась в инертной атмосфере в интервале температур 350—700°С. Спектры э. п. р. всех образцов снимались в высоком вакууме на э. п. р.-спектрометре, работающем на частоте 9370 Мгц. Сигнал регистрировался на экране осциллографа или на ленте самописца в виде первой производной кривой поглощения. Тонкостенная стеклянная ампула с образцом, помещенная в резонатор, соединялась с высоковакуумной установкой, и откачка образца проводилась непосредственно в резонаторе. Для всех исследованных образцов  $g$ -фактор (2,0036) был близок к  $g$ -фактору свободного электрона (2,0023). Основным измеряемым параметром являлась ширина линии (расстояние между точками максимального наклона кривой поглощения).

Как известно, в системах, состоящих из «легких атомов» (Н, С, О, N) ширина линии э. п. р. от неспаренных электронов определяется в основном дипольными взаимодействиями магнитных моментов неспаренных электронов в образце между собой и их взаимодействиями с моментами ядер Н или N. Первый тип взаимодействия приводит к так называемому спин-спиновому уширению, второй — к увеличению общей ширины линии за счет появления сверхтонкой структуры (с. т. с.) линии э. п. р. С другой стороны, известно, что при наличии достаточно сильного обменного взаимодействия между неспаренными электронами или при делокализации неспаренных электронов по системе сопряженных химических связей локальные поля, обусловленные вышеуказанными взаимодействиями, усредняются, что приводит к сужению линии э. п. р. и к изменению ее формы (переход от гауссовой к лоренцевой (2)). В случае систем, в которых одновременно имеет место взаимодействие с ядерными моментами и обменное взаимодействие, наблюдается уменьшение общей ширины линии и смазывание сверхтонкой структуры (3). Таким образом, анализ ширины и формы линии э. п. р. может дать ценные сведения о месте локализации неспаренных электронов и о строении исследуемого вещества.



Сигнал э. п. р. поглощения, свидетельствующий о наличии свободных радикалов, появляется на первых же стадиях карбонизации ПВХ и ПВДХ (начиная с 350°). На рис. 1 показано изменение ширины сигнала э. п. р. ( $\omega$ ) для обоих веществ в зависимости от температуры карбонизации. Для ПВХ ширина линии в процессе карбонизации уменьшается от 7,0 гс (350—450°) до 0,8 гс (650°). При дальнейшем повышении температуры карбонизации линия начинает расширяться (1,2 гс при 700°), а при прокаливании выше 900° наблюдается столь резкое уширение линии, что наблюдение сигнала очень затрудняется.

Относительно большая ширина линии (7 гс) в ПВХ указывает на существенное влияние сверхтонкого расщепления на ядрах водорода. Такие большие ширины характерны для некоторых природных углей \*. В случае специально приготовленного угля, не содержащего атомов Н (карбонизация  $C_3O_2$ ), э. п. р. дает очень узкую линию (~0,6 гс), что подтверждает высказанное выше представление об уширении линии э. п. р. у угля за счет сверхтонкого расщепления на водороде (5).

В случае ПВДХ (рис. 1, 2, 3), особенно на начальных стадиях карбонизации, линия э. п. р. значительно уже, чем для продуктов карбонизации ПВХ. Начиная с температуры 550° появляется второй широкий сигнал э. п. р. поглощения (рис. 1, 3).

Для объяснения особенностей кривых э. п. р. для ПВХ и ПВДХ были использованы сведения о молекулярной структуре исследованных образцов, полученные рентгенографическим методом. Рентгенограммы продуктов карбонизации ПВХ (350°) (рис. 2а) указывают на присутствие в образце углеродных сеток (по наличию на рентгенограмме линии (10)) и на то, что сетки разобщены нерегулярными структурами (по отсутствию на рентгенограмме линии (002) и наличию большого фона в центре рентгенограммы). Согласно общепринятым представлениям, свободные радикалы в углях образуются в боковых цепях в результате разрыва С—С или С—Н-связей (6). Поэтому можно ожидать, что в структуре с весьма длинными межсеточными цепями с небольшим сопряжением радикалы будут достаточно удалены от сопряженной системы связей в углеродных сетках, и обменное взаимодействие неспаренного электрона с сопряженными  $\pi$ -связями конденсированных колец не будет достаточно сильным. Иначе говоря, обменное сужение линии э. п. р., ширина которой определяется сверхтонкой структурой от ядер водорода, не будет слишком большим.

По рентгенографическим данным видно, что повышение температуры прокаливании до 450° мало изменяет характер структуры продуктов карбонизации из ПВХ (рис. 2б). Величина линии э. п. р. поглощения также остается практически неизменной.

Дальнейшая карбонизация ПВХ (500—600°) приводит к появлению на рентгенограммах линии (002), к уменьшению фона внутри этого кольца, что указывает на уменьшение неупорядоченности структуры, и к сужению линии (10) из-за увеличения размеров сеток (рис. 2в, г). Эти изменения связаны как с укорачиванием боковых цепей, так и с увеличением сопряжения в них. Улучшение условий сопряжения неспаренных электронов

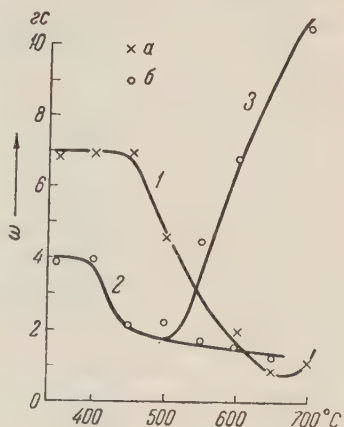


Рис. 1. Изменение ширины линии э. п. р. продуктов карбонизации поливинилхлорида (а) и поливинилиденхлорида (б) в зависимости от температуры карбонизации

\* Ширины линий э. п. р. такого же порядка были получены нами для ряда тощих природных углей; аналогичные данные приведены в работе (4).

с  $\pi$ -связями ароматических колец может происходить также за счет приближения свободных радикалов к пакетам сеток. Облегчение условий сопряжения приводит к обменному взаимодействию и, следовательно, к дополнительному сужению линии э. п. р. Кроме того уменьшается и величина сверхтонкого расщепления, поскольку в высокотемпературных продуктах карбонизации относительное содержание водорода меньше.

Прокалка ПВХ при более высоких температурах приводит к значительному росту размеров углеродных сеток и их взаимного упорядочивания. В результате этих изменений в системе появляются электроны проводимости. Взаимодействие неспаренного электрона с электронами проводимости, очевидно, и приводит к наблюдаемому на опыте расширению линии э. п. р. для образца ПВХ, полученного при температуре выше  $700^{\circ}$ .

В ПВДХ уже при  $350^{\circ}$  имеются небольшие сетки (см. рис. 2*д*), регулярность этой структуры, судя по наличию диффузного кольца и сравнительно небольшого фона внутри него, значительно выше, чем для аналогичного образца из ПВХ. Меньшая ширина линии э. п. р. поглощения для карбонизованного ПВДХ указывает на лучшую сопряженность этой системы по сравнению с карбонизованным ПВХ.

Как уже отмечалось, повышение температуры карбонизации ПВДХ выше  $500^{\circ}$  приводит к появлению второго сигнала э. п. р., ширина которого растет по мере повышения температуры карбонизации. Интересно, что в случае нефтяных коксов, прокаленных при разных температурах, раздвоение сигнала совпало с резким увеличением электронной проводимости. Для коксов, прокаленных при сравнительно низких температурах (до  $700^{\circ}$ ), наблюдается одиночный узкий сигнал э. п. р. (2—4 гс) и весьма малая электропроводность ( $< 3 \cdot 10^{-4}$  ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ). При температуре обработки кокса до  $\sim 800^{\circ}$  появляется второй широкий сигнал э. п. р. (150 гс), электропроводность увеличивается до  $\sim 13^{-3}$  ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ . Повышение температуры до  $1100$ — $1300^{\circ}$  приводит к настолько большому уширению сигнала, что линия э. п. р. практически не наблюдается, а электропроводность повышается до  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ .

Наличие при высоких температурах двух сигналов э. п. р. по нашему мнению свидетельствует о существовании в образце двух типов неспаренных электронов, отличающихся, очевидно, местами их локализации и структурой окружающей решетки связей. Можно предполагать, что узкий сигнал, как и в случае ПВХ, обусловлен свободными валентностями, локализованными на боковых цепочках с сильным обменным взаимодействием между собою через систему сопряженных боковых связей. Следуя развитым выше представлениям о ширине линии э. п. р. в углеродистых веществах, можно связать появление широкого сигнала с наличием свободных валентностей вблизи отдельных больших углеродных сеток или пакетов, в которых появляются электроны проводимости.

Поступило  
28 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. E. Bennett, D. J. E. Ingram, J. M. Tapley, J. Chem. Phys., **23**, 215 (1955); D. E. G. Austen, D. J. E. Ingram, J. M. Tapley, Trans. Farad. Soc., **54**, 400 (1958); J. Uebersfeld, Ann. Phys., **1**, 436 (1956); F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Jager, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4751 (1955). <sup>2</sup> P. W. Anderson, P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys., **9**, 269 (1953). <sup>3</sup> P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954). <sup>4</sup> A. Etienne, J. Uebersfeld, J. Chim. Phys., **51**, 328 (1954). <sup>5</sup> D. Wobschall, H. Akamatu, S. Mrozowski, Bull. Am. Phys. Soc., **3**, № 2 (1958). <sup>6</sup> D. J. E. Ingram, J. M. Tapley, Phil. Mag., **45**, 1221 (1954).

К статье Н. Н. Тихомировой, Б. В. Лукина, Л. Л. Разумовой и  
В. В. Воеводского, к стр. 264

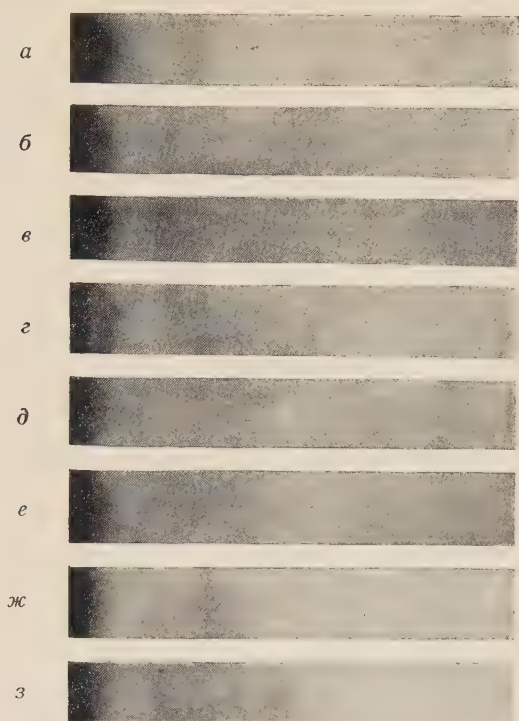


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов карбонизации поливинилхлорида (*a*— $350^{\circ}$ , *б* —  $450^{\circ}$ , *в* —  $500^{\circ}$ , *г*—  $600^{\circ}$ ) и поливинилиденхлорида (*д* —  $350^{\circ}$ , *е* —  $450^{\circ}$ , *ж* —  $600^{\circ}$ , *з* —  $700^{\circ}$ )

К статье Д. М. Чижикова и А. М. Гринько, к стр. 278

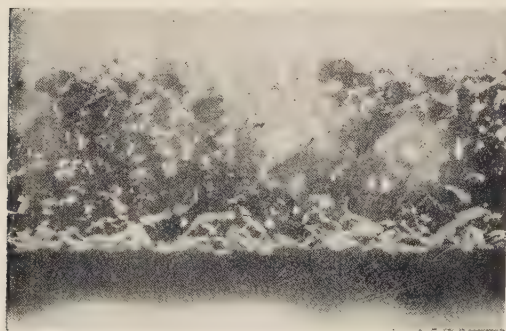


Рис. 1. Прутки йодидного ниобия.  $6\times$





Академик Д. С. КОРЖИНСКИЙ

## ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ

Замечательной особенностью процессов послемагматического изменения горных пород является сопряженность выщелачивания и последующего осаждения оснований. Именно, породы, подвергшиеся выщелачиванию оснований, как правило, содержат сеть прожилков или жил, в которых происходило последующее осаждение оснований, как тех же, что выщелачивались из прилежащих пород, так и принесенных магматогенных. В то время как выщелачивание распространяется в породах сплошным фронтом, осаждение оснований бывает приурочено к трещинам с образованием жил и прожилков среди выщелоченных пород.

Образование рудных и вообще основных жилок среди выщелоченных пород принято объяснять наложением двух различных стадий послемагматического процесса, протекавших в различных тектонических условиях или разделенных тектоническими подвижками, вызвавшими образование трещин и смену одних растворов другими (теория «пульсации»). Однако этими причинами нельзя объяснить постоянную сопряженность выщелачивания и осаждения в пределах одних и тех же пород, так как новые трещины могли бы пройти и по другому направлению.

Сопряженность выщелачивания и осаждения лучше объясняется с точки зрения гипотезы «опережающей волны кислотных компонентов». Согласно этой гипотезе, при кристаллизации магмы и особенно при последующей конденсации или уплотнении надкритических послемагматических растворов происходит резкое повышение их кислотности. При этом в силу предполагаемого «кисотно-фильтрационного эффекта»<sup>(1)</sup> кислотные компоненты в потоке просачивающихся через породы восходящих водных растворов поднимаются быстрее основной массы водного раствора, вследствие чего в потоке создается опережающая «волна» повышенной кислотности<sup>(1)</sup>. В каждом данном сечении потока просачивающихся растворов при прохождении кислотной волны кислотность растворов сначала повышается, что приводит к выщелачиванию породы, а затем понижается, в силу ухода кислотных компонентов, что приводит к обратному осаждению оснований из раствора. Так как в стадию возрастающей кислотности растворов растворение преобладает над осаждением, то поры пород при этом расширяются, и породы становятся хорошо проницаемыми для растворов. Поэтому выщелачивание может распространяться в породах сплошным фронтом и захватывать значительные объемы пород. При уходе «волны» кислотных компонентов кислотность раствора понижается, осаждение теперь преобладает над растворением, и поэтому поры пород должны закупориваться. Это приводит к повышению давления в растворах и к выжиманию их в трещины, по которым они только и могут теперь подниматься, выполняя их своими осадками по мере ухода кислотных компонентов.

Таким образом, прохождение волны кислотности приводит к объемному выщелачиванию оснований породы и к последующему концентрированному их осаждению в виде прожилков или жил в выщелоченной породе, с некоторым общим перемещением вещества в направлении потока растворов. В то время как порода между жилками будет обеднена основаниями,

в жилках имеет место значительная концентрация оснований. Это явление может быть названо «гидротермальной кислотно-щелочной дифференциацией» (термин «гидротермальная» здесь применяется в широком смысле, так как имеются в виду не только собственно жидкие, но и надкритические водные растворы).

Особенно яркие примеры кислотно-щелочной дифференциации дают массивы вторичных кварцитов, т. е. массивы сильно выщелоченных пород среди вулканогенных толщ. Среди вторичных кварцитов по породам липаритового состава (т. е. бедных щелочными землями) повсеместно распространены прожилки и жилы, обогащенные глиноземом — это корундо-андалузитовые и мономинеральные серицитовые, алунитовые, каолининовые и прочие прожилки и жилы. Среди вторичных кварцитов по более основным породам спилито-кератофировой серии помимо серицитовых прожилков обычны прожилки и пластовые залежи колчедана (пирита), а также кальцита, хлорита и пр. Здесь отчетливо проявляется зависимость состава жил от осаджения от состава выщелачивавшихся вмещающих пород. Среди грейзенизированных пород исходного гранитоидного состава типичны мономинеральные жилки мусковита, топаза, щелочных полевых шпатов. Среди частично выщелоченных пропилитизированных андезитовых пород всегда обильны жилы мономинеральных или адуляровых эпидозитов. В серицитизированных и окварцованных породах около кварцевых жил постоянно встречаются прожилки серицита, кальцита, хлорита, адуляра, альбита, колчеданов. Все эти случаи могут рассматриваться как примеры кислотно-щелочной гидротермальной дифференциации.

Характерно, что выщелачивание и осаджение, как можно судить по минералогическим признакам, происходили в близких температурных условиях, т. е. не были разорваны во времени. Действительно, в жилках осаждаются обычно те же минералы, что сохраняются в боковых породах как реликты от выщелачивания. Так, например, среди андалузитовых вторичных кварцитов встречаются корундо-андалузитовые жилы, тогда как более низкотемпературные каолининовые жилы приурочены к каолининовым же вторичным кварцитам. Из наблюдений такого рода заключаем, что осаджение, как правило, непосредственно следовало за выщелачиванием как необходимое звено одного и того же процесса. Этим не исключается, конечно, возможность наложения резко разновременных или даже генетически не связанных процессов минерализации.

Благодаря процессам кислотно-щелочной дифференциации рассеянные в выщелачиваемых горных породах рудные компоненты могут служить источником для образования рудных жил. Такой источник в особенности очевиден в отношении глинозема корундо-андалузитовых и других высокоглиноземистых жил и железа колчеданных залежей среди вторичных кварцитов. Вполне вероятен такой же источник для меди некоторых меднорудных жил, обнаруживающих приуроченность к толщам основных эффузивов. Такой источник возможен и для некоторых других металлов рудных жил, тогда как некоторые металлы (например, олово, вольфрам) несомненно имеют магматогенное происхождение.

Представления о концентрации в рудных жилах компонентов боковых пород, как известно, доводились до крайности старинной латераль-секреционной гипотезой, которая, однако, не давала удовлетворительного объяснения причин этой концентрации. Предлагаемая гипотеза кислотно-щелочной дифференциации, дающая такое объяснение, применима, конечно, только при наличии вмещающих или подлежащих пород, претерпевших выщелачивание, т. е. метасоматически измененных.

Условия кислотно-щелочной дифференциации должны благоприятствовать концентрированному отложению также и магматогенных рудных компонентов. При уходе кислотных компонентов растворы становятся сильно пересыщенными основаниями, выщелоченными из боковых пород, в стадию возрастающей кислотности. Пересыщение растворов сильными



основаниями боковых пород должно благоприятствовать осаждению в трещинах более слабых оснований, в том числе магматогенных рудных компонентов, даже если первоначально, до повышения кислотности, раствор не был ими насыщен.

Если поток восходящих растворов с проходящей по нему опережающей волной кислотных компонентов пересекает породы различной основности, то характер изменения разных пород будет резко различен. В среде основных пород возрастание кислотности будет задерживаться растворением сильных оснований породы. Поэтому кислотность здесь не сможет подняться до степени, достаточной для растворения таких слабых оснований, как железо и глинозем. Кислотнo-щелочная дифференциация здесь приведет только к переотложению части щелочных земель и щелочей, т. е. метасоматоз будет умеренным. В силу инертности алюминия и железа структуры пород в основном сохраняются. При вступлении той же волны кислотных компонентов в среду кремнекислых пород кислотность растворов сможет достигнуть более высокого уровня, при котором станут выщелачиваться железо, алюминий и титан породы с последующим концентрированием их отложением в прожилках, т. е. произойдет весьма интенсивный метасоматоз породы, с полным уничтожением первичных структур (типично лишь сохранение вкрапленников кварца). Таким образом можно объяснить многоэтажность оруденения и метасоматоза в некоторых колчеданных месторождениях среди вулканогенных толщ и приуроченность вторичных кварцитов с колчеданными залежами к толщам кремнекислых пород (исходного кварц-кратофирового состава), тогда как вмещающие и разделяющие их вулканогенные породы более основного состава обнаруживают только умеренное метасоматическое изменение.

Гидротермальная кислотнo-щелочная дифференциация мыслима лишь при условии течения растворов, так что в потоке восходящих растворов осаждение оснований происходит выше тех участков породы, из которых данные основания были выщелочены. Поэтому валовой состав породы в определенном сечении потока растворов в результате прохождения волны кислотности может измениться. Выщелачивание будет наиболее интенсивным в нижних зонах потока, в которых в связи с процессами конденсации или надкритического уплотнения растворов происходит наиболее резкое повышение кислотности, тогда как последующее осаждение оснований будет здесь незначительным, поскольку оно будет производиться поступающими снизу растворами, не достигавшими столь высокой кислотности и потому растворившими меньшее количество оснований. В верхних зонах потока восходящих растворов, в которых происходит рассеяние кислотных компонентов вследствие их поглощения боковыми породами и вхождения в состав осаждающихся минералов, осаждение оснований должно преобладать над выщелачиванием пород. Этим должна создаваться вертикальная зональность послемагматического изменения и оруденения. Именно, начиная от магматического источника послемагматических растворов вверх степень выщелачивания должна возрастать до максимальной и затем уменьшаться. Основность же жильных осадков, и в частности руд, начиная от зоны максимального выщелачивания вверх должна повышаться. Как в каждом данном сечении потока растворов, так и с удалением от магматического источника растворов рудные минералы должны отлагаться в порядке возрастающей основности.

В месторождениях, связанных с гранитоидами, зона максимального выщелачивания бывает приурочена к контактовым зонам сводовых частей массива, как это типично для грейзеновых месторождений. Такое же расположение типично для некоторых медных и медно-молибденовых месторождений, которые могут быть отнесены к типу вторичных кварцитов. Однако в других месторождениях типа вторичных кварцитов, и в частности в колчеданных месторождениях Урала, зона максимального выщелачивания может быть значительно оторвана от контактов активных магматических

тел, которые в пределах месторождения могут не проявляться. Такое различие в проявлении выщелачивания в связи с гранитоидными массивами, с одной стороны, и с вулканогенными толщами — с другой, прежде всего следует поставить в связь со значительной остаточной прогретостью вулканических толщ во время формирования вторичных кварцитов, а также, вероятно, с меньшей глубиной образования последних.

Таким образом кислотно-щелочная гидротермальная дифференциация, вызываемая опережающей волной кислотных компонентов, приводит к перераспределению вещества не только в пределах малых объемов каждой породы, но также и в пределах всего ореола воздействия послемагматических растворов.

Следует, конечно, иметь в виду, что гипотеза волны кислотности, дающая новое освещение ряду трудных проблем генезиса рудных месторождений, требует еще обоснования специальными экспериментальными, теоретическими и геологическими исследованиями.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
21 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1957).

В. В. ОППЕЛЬ и Т. П. СЕРЕБРЕНИКОВА

## СТРУКТУРНЫЕ БЕЛКИ ГЛАДКОЙ МЫШЦЫ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 28 IV 1958)

В то время как белки соматических (поперечнополосатых) мышц высших позвоночных животных подвергались за последнее время весьма подробному изучению, белки гладких мышц, особенно мышц желудочно-кишечного тракта, исследовались еще совершенно недостаточно. Не решенным остается даже вопрос о том, является ли сократительный белковый комплекс гладкой мышцы идентичным актомиозиновому комплексу соматической мышцы. Утверждение Снеллман и Тенов<sup>(1)</sup> о различии этих комплексов в случае белков гладкой мышцы матки не получило пока еще подтверждения, хотя полностью и не опровергнуто.

В настоящем сообщении мы приводим первые результаты нашей работы, посвященной параллельному изучению структурных (сократительных) белков желудка и белков соматической мышцы бедра собаки.

Работа эта продолжает исследования, начатые одним из нас (В. В. Оппель) в 1941 г. и прерванные по независящим от автора обстоятельствам. Тогда производилось исследование структурного белка («миозина»), добывавшегося из сердечной, гладкой и соматической мышц быка. Было обнаружено, что «миозин» гладкой мышцы желудка отличается от двух других «миозинов» большим содержанием связанных с белком безазотистых веществ, меньшей тенденцией к образованию геля, значительно менее выраженной аномалией вязкости и меньшей величиной вязкости ( $\eta_{sp}^{19} = 0,5$  у «миозина» гладкой мышцы,  $\eta_{sp}^{19} = 1,0$  у остальных двух, при исследовании 0,54% раствора белка в 0,1 N HCl).

В настоящей работе использовались кривые высаливания белков, извлеченных из гладких (желудок) и соматических (бедро) мышц собаки. Высаливание проводилось  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  по принципу Деррьен, как то было впервые описано Снеллман и Тенов<sup>(1)</sup> при изучении белков мышц матки. По разности экстинкций, определявшейся спектрфотометрически, устанавливалось высаливание белков, причем результаты графически выражались в виде  $\frac{\Delta S}{\Delta C}$  ( $S$  — величина экстинкции,  $C$  — концентрация)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в процентах к полному насыщению). Получались кривые (см. рис. 1) с многими пиками, каждый из которых соответствовал высаливанию какого-то белка. Интенсивность лучепоглощения измерялась при 278 м $\mu$ . Детали техники описаны у шведских авторов<sup>(12)</sup>.

Мы не рассчитывали количественное содержание отдельных фракций белков по размеру площадей под пиками, ибо удельное поглощение различных структурных белков мышц различно<sup>(4)</sup>. К тому же первые пики количественно трудно определимы из-за наличия муты в растворах белков, исчезающей после высаливания первой фракции.

Дробному высаливанию подвергались экстракты (0,5 M KCl + 0,01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,02 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 7,0—7,1) из измельченных и гомогенизированных мышц бедра и желудка. Все процедуры по измельчению мышц и извлечению из них белков проводились при температуре, близкой к 0°.



Перед высаливанием растворы извлеченных из мышц белков подвергались длительному диализу при  $0^\circ$  против такого же раствора  $\text{KCl}$  + фосфат для удаления из экстрактов низкомолекулярных примесей.

Всего применялось 28—29 растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  различной концентрации, покрывавших зону от 10 до 70% насыщения раствора.

Было поставлено 13 опытов по высаливанию белков из солевых извлечений соматических мышц и 15 — из экстрактов мышц желудка. На рис. 1 приводятся примеры кривых (по 2 для каждого типа мышц), полученных при повторных опытах с высаливанием того же экстракта. Эти кривые в общем налагающиеся друг на друга, говорят о хорошей воспроизводимости результатов.

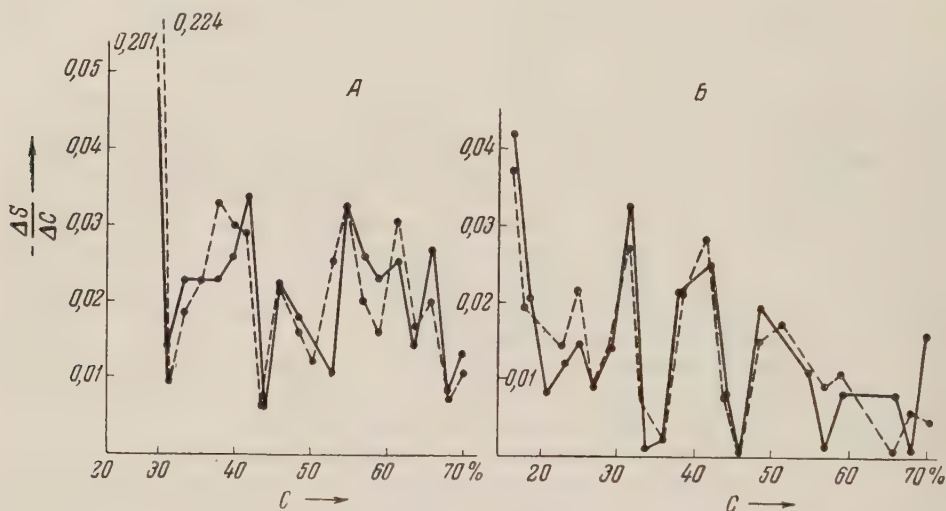


Рис. 1. Кривые высаливания белков из экстрактов поперечнополосатой (А) и гладкой (Б) мышц

Белки типа миогена и, тем более, типа миоальбумина при применяемых концентрациях  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  остаются невысаливаемыми.

Характеризуя фракции структурных белков (см. табл. 1) соматических мышц, мы прежде всего должны отметить очень высокий пик 1 высаливания, имеющий максимум при 30% насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Этот пик наблюдался во всех опытах. По своей величине он намного превосходил все остальные пики. Этот пик соответствует пику актомиозина, для которого дается высаливающая концентрация в 28—32% (1). В наших условиях, когда мышечная каша и приготовленный из нее гомогенат длительно (до 48 час.) извлекались солевым раствором, условия для образования и извлечения из мышц именно актомиозина были оптимальными.

Прочих пиков оказалось семь. Некоторые из них появлялись регулярно (пики 4 и 6). Другие обнаруживались на кривых высаливания только в некоторых опытах (пик 5). Остальные появлялись в большинстве опытов (2, 3, 7 и 8). Пики 2 и 3 соответствуют зоне высаливания миозина, лежащей между 33—45% насыщения (1). По данным других авторов (5), зона высаливания чистого миозина лежит между 26—33% насыщения, так что лишь пик 2 является миозином, а пик 3 (40—44% насыщения) мог бы соответствовать меромиозину-Н, с зоной высаливания 33—46% насыщения (5), если бы самостоятельное существование этого осколка молекулы миозина было доказано.

Совершенно не ясно, с каким белком можно отождествить пик высаливания при 46—49% насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (пик 4). А между тем это весьма характерный и постоянно встречающийся пик. Снеллман и Тенов (1) нашли его при исследовании белков матки и назвали «связывающим фосфат белком». Но о наличии такого белка в соматической мускулатуре ничего не известно.

Таблица 1

Высота пиков  $\left(-\frac{\Delta S}{\Delta C}\right)$  при дробном высаливании белковых экстрактов соматических и гладких мышц

	Высаливающая концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , в %											
	16 (14—20)	25 (22—27)	30 (29—32)	34 (33—35)	37 (36—38)	42 (40—44)	47 (46—49)	52 (51—54)	56 (54—59)	58 (55—60)	61 (59—63)	65 (62—68)

## Экстракт из соматической мышцы

Номер пика	—	—	1	—	2	3	4	5	6	—	7	8
Число опытов (из 13), в которых обнаружен пик	—	—	13	—	11	9	13	4	12	—	11	9
$\left(-\frac{\Delta S}{\Delta C}\right)$ (среднее из 13 опытов)	—	—	0,163*	—	0,027	0,027	0,022	0,020	0,027	—	0,025	0,020

## Экстракт из гладкой мышцы

Номер пика	a	б	1	2a	2	3	4	5	—	6a	—	8
Число опытов (из 15), в которых обнаружен пик	13	12	12	8	8	15	13	12	—	12	—	11
$\left(-\frac{\Delta S}{\Delta C}\right)$ (среднее из 15 опытов)	0,112*	0,033	0,022	0,019	0,028	0,023	0,017	0,018	—	0,017	—	0,017

\* Раствор мутен.

Тропомииозин (55—64% насыщения) <sup>(1)</sup> представлен в наших опытах двумя пиками (пики 6 и 7), постоянно встречающимися в одном и том же опыте, один рядом с другим. Очевидно, тропомииозин в экстрактах из соматических мышц не является гомогенным. Пик 8 является, видимо, нуклеотропомииозином (64—70% насыщения) <sup>(1)</sup>.

Обращаясь к экстрактам из гладких мышц желудка, обнаруживаем большее число пиков высаливания белков (10). Белки начинают выпадать при концентрациях  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , при которых никакого высаливания в экстрактах соматических мышц не происходит. Пик а выпадает при высаливающей концентрации соли 14—20% насыщения. Это наиболее высокий из всех пиков. Обнаружен он в 13 из 15 опытов. Пик б, обычно значительно более низкий, выпадает при 22—27% насыщения. Он наблюдался в 12 из 15 опытов.

Пики 1, 2, 3, 4, 5 и 8 довольно хорошо совпадают на протеинограммах обоих типов мышечных экстрактов. Являются ли в обоих случаях идентичными белки, высаливающиеся при одинаковой концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , сказать без дополнительных исследований нельзя.

В зоне высаливания тропомииозина солевое извлечение из соматических мышц дает два пика (6 и 7), в то время как экстракт из гладкой мышцы обнаруживает лишь один пик (6a), с промежуточной высаливающей концентрацией  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Представляет интерес, есть ли это новое выражение различий в тропомииозинах соматической и гладкой мышц, о которых говорит литература <sup>(6,7)</sup>.

Встает вопрос о природе пиков, встречающихся в опытах с гладкой мышцей и отсутствующих в опытах с соматической. Пик 2a, видимо, нельзя считать выражением выпадения самостоятельного белка. Лишь в 3 опытах он существует рядом с пиком 3. Во всех остальных опытах он наблюдается тогда, когда пик 3 отсутствует. Близость высаливающей концентраций

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (пик 2а — 33—35%, пик 3—36—38%) делает вероятным, что мы имеем дело с одним белком.

Остаются пики а и б. Пик а соответствует зоне высаливания актина. На этом основании японские авторы, тоже нашедшие его в сократительном комплексе белков мышц пищевода свиньи, отождествляют этот пик с пиком актина<sup>(6)</sup>. Этим как будто бы подтверждается обнаруженная И. И. Ивановым и Е. Г. Киселевой<sup>(3)</sup> способность экстракта из гладких мышц реагировать с кристаллическим миозином, полученным из соматической мышцы, давая с ним актомиозин.

Пик б, уступающий пику а по величине падения лучепоглощения при высаливании, уже, безусловно, не является актином. Но он нередко плохо отделяется от пика а, давая дополнительный подъем на кривой после пика а.

Интересно отметить наличие на кривой из гладкой мышцы пика высаливания при 29—32% насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Он соответствует пику актомиозина соматической мышцы. Это делает более вероятным неоднократно высказывавшееся предположение о наличии в гладкой мышце актомиозина, хотя и в значительно меньшей концентрации, чем в соматической. И действительно, в то время как изменения экстинкции при изменении концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  у этого пика равняется для соматической мышцы 0,16 (средняя величина), в экстракте из мышцы желудка оно равно лишь 0,0233.

Безусловно, окончательное суждение о характере белков, высаливающихся из солевого извлечения гладких мышц, и их идентификация с белками, выделенными из соматических мышц, не может делаться только на основании одного признака — высаливаемости при определенном проценте насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Нужны и другие критерии. Но общую характеристику белковых экстрактов мышц кривые высаливания дают.

В ы в о д ы. 1. При помощи дробного высаливания  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  солевых экстрактов соматических и гладких мышц собаки удается получить кривые, различающиеся между собой.

2. Соматические мышцы дают 8 пиков, из которых особенно высок пик актомиозина (пик 1).

3. Гладкие мышцы дают 9—10 пиков. Наибольшей высоты достигают пики а и б, которые не имеют себе подобных в кривых соматических мышц. Образующие их белки выпадают при меньшей концентрации (16 и 25% насыщения).

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Snellman, M. Tenow, *Biochim. et Biophys. Acta*, **13**, 192 (1954). <sup>2</sup> M. Tenow, O. Snellman, *Biochim. et Biophys. Acta*, **15**, 395 (1954). <sup>3</sup> И. И. Иванов, Е. Г. Киселева, *ДАН*, **60**, 81 (1948). <sup>4</sup> J. J. White, H. B. Bensusan et al., *Am. J. Physiol.*, **188**, 212 (1957). <sup>5</sup> A. G. Szent-Györgyi, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **42**, 305 (1953). <sup>6</sup> D. R. Kominz, F. Saad, J. A. Gladner, K. Laki, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **70**, 16 (1957). <sup>7</sup> T.-C. Tsao, P.-H. Tan, C.-M. Peng, *Scientia Sinica*, **5**, 91 (1956). <sup>8</sup> Y. Tomomura, A. T. Sasaki, *Enzymologia*, **13**, 111 (1957).



Н. М. ПОЛЯКОВА и К. С. КАБАК

## ОБ АЛЬБУМИНЕ ПЕРИФЕРИЧЕСКИХ НЕРВОВ

(Представлено академиком А. В. Палладиным 5 V 1958)

Исследуя методом электрофореза на бумаге белки различных отделов нервной системы, мы нашли <sup>(1)</sup>, что периферические нервы наряду с белками, двигающимися в электрическом поле со скоростью, свойственной глобулинам сыворотки крови, содержат значительное количество белков, обладающих электрофоретической подвижностью, свойственной альбумину сыворотки крови, а также белки,двигающиеся при электрофорезе к катоду. Этим периферические нервы отличаются от головного и спинного мозга, которые содержат, главным образом, «глобулины» и лишь незначительные количества «альбуминов» и совсем не содержат белков, двигающихся к катоду <sup>(2)</sup>.

Так как нерв при исследовании тщательно отделялся от большей части кровеносных сосудов и хорошо отмывался физиологическим раствором, то обнаруженный в составе белков нерва альбумин нельзя было отнести за счет альбумина сыворотки крови. Однако поскольку в нерве содержатся лимфатические сосуды, а в лимфе имеется альбумин, возник вопрос о том, не является ли обнаруживаемый на электрофореграмме белков нерва альбумин альбумином лимфы, а не тканей нерва.

Чтобы выяснить это, мы перед обработкой нерва тщательно выдавливали из него лимфу и после замораживания соскабливали эпиневрй, удаляя вместе с ним значительное количество лимфатических сосудов. После этого, подвергая нерв электрофорезу на бумаге, мы по-прежнему находили такие же количества альбумина. Таким образом, значительные количества альбумина, обнаруживаемые при электрофоретическом изучении белков седалищного нерва, не были обусловлены присутствием в нервном стволе сыворотки крови или лимфы.

Поскольку имеющиеся в литературе данные говорят о наличии альбуминов в составе соединительной ткани, могло возникнуть предположение о том, что альбумин нерва принадлежит соединительнотканным оболочкам, а не нервным волокнам. Проведенные нами электрофоретические исследования белков соединительной ткани кожи и сухожилий также подтвердили наличие в их составе альбуминов.

Ввиду этого нами была разработана методика изоляции пучков нервных волокон от окружающих их соединительнотканых оболочек с целью электрофоретического изучения растворимых белков самих нервных волокон, а также белков соединительнотканых оболочек. С этой целью седалищные нервы только что убитого крупного рогатого скота доставлялись в лабораторию на льду. Кусок нерва длиной в 4 см подвергался охлаждению при температуре 0° в течение 2—3 часов. Затем острой бритвой от него с обеих сторон отсекались участки длиной в 0,5 см. После легкого сдавливания нерва пальцами при комнатной температуре на поверхности разрезов отчетливо выступали желтоватого цвета пучки нервных волокон. В этих условиях они сравнительно легко захватываются пальцами и удаляются из нервного ствола (рис. 1).

После удаления из такого куска седалищного нерва пучков нервных волокон каждый из них подвергался тщательной препаровке под бинокулярной лупой МБС-1 с целью удаления остатков соединительной ткани периневрия. Во время препаровки исследуемый материал находился в чашке, охлажденной до  $+2 - +4^{\circ}$ .

Микроскопический контроль степени изоляции пучков нервных волокон от соединительной ткани производился следующим образом:

1) Во всех случаях замороженные или парафиновые срезы седалищного нерва до и после удаления из него пучков нервных волокон окрашивались гематоксилином-эозином и пикрофуксином.

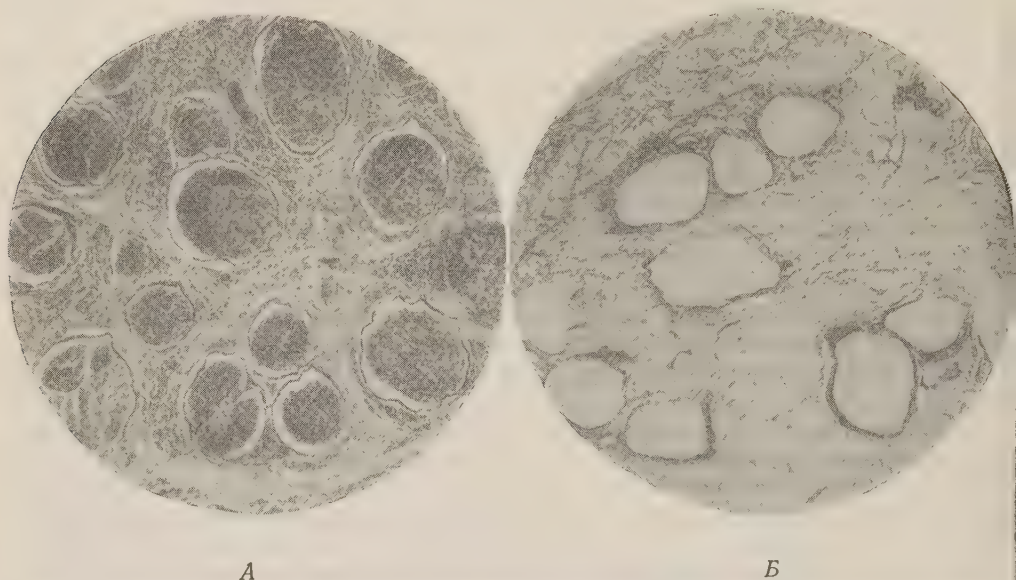


Рис. 1. Участок поперечного среза седалищного нерва до (А) и после (Б) удаления из него пучков нервных волокон. Окраска пикрофуксином. Микрофото. Фотоустановка ФМН-2, об. 2, ок.  $10\times$

2) Поперечные срезы отдельных изолированных пучков нервных волокон и некоторые участки отпрепарированной соединительной ткани периневрия окрашивались гематоксилином-эозином, пикрофуксином и гематоксилином по Ясвоину.

3) Отсутствие нервных волокон в соединительной ткани эпиневрия и периневрия после их изоляции контролировалось путем импрегнации азотно-кислым серебром по способу Бильшовского.

Биохимическим исследованиям подвергались одновременно целый нервный ствол и раздельно соединительная ткань эпи- и периневральных оболочек и выделенные пучки нервных волокон, содержащие лишь весьма незначительное количество соединительной ткани (эндоневрий).

Для электрофоретического исследования полученный материал (целый нервный ствол, изолированные пучки нервных волокон и отпрепарированная соединительная ткань) гомогенизировался с двойным объемом физиологического раствора и белки экстрагировались при температуре  $+4^{\circ}$  в течение 2 часов. Затем гомогенаты замораживались жидким воздухом в течение 15 мин. и оставлялись в холодильнике до следующего дня; после оттаивания экстракты центрифугировались 20 мин. при 8000 об/мин. Полученные таким образом экстракты водорастворимых белков подвергались электрофорезу на бумаге в веронал-мединаловом буфере при pH 8,6 и напряжении 260 в в течение 6—7 час. Окраска белков на бумажных полосках после их высушивания производилась при помощи краски «амидошварц 10В».



Для определения содержания белка экстракты сжигали с концентрированной серной кислотой и количество азота определяли при помощи реактива Винклера. Для электрофореза каждый экстракт наносили на бумажные полоски с таким расчетом, чтобы количество белка на всех полосках было примерно одинаковым.

На рис. 2 приведены электрофореграммы белков седалищного нерва крупного рогатого скота (1), изолированных пучков нервных волокон (2) и соединительной ткани нервного ствола (3). Как видно из электрофореграмм, альбумины в равной мере содержатся и в экстрактах белков из целого нерва, и в экстрактах из соединительной ткани нерва, и в экстрактах из изолированных пучков нервных волокон.

С помощью денситометра с электрофореграмм были получены кривые, которые дали возможность вычислить процентное содержание отдельных белковых фракций, выявленных на электрофореграммах. Оказалось, что процентное содержание альбумина в изолированных пучках нервных волокон, целом нерве и соединительной ткани почти одинаково и колеблется в пределах 20—25% от общего содержания растворимых белков.

Таким образом, альбумины, обнаруживаемые при электрофорезе нерва (например, седалищного), содержатся и в нервных волокнах и в соединительной ткани периневрия и эпинеурия, а не зависят только от присутствия в нервном стволе соединительной ткани.

Деутике<sup>(3)</sup>, разделив путем ультрацентрифугирования растворимые белки замыкательного нерва быка и обнаружив два белка: медленно и быстро осаждающийся (первый при электрофоретическом исследовании по Тизелиусу оказался быстро движущимся, второй — движущимся медленно), также высказал предположение, что эти белки содержатся в самих нервных волокнах.

Как уже было указано выше, белки нерва отличаются от белков головного и спинного мозга наличием в их составе белка, движущегося при электрофорезе к катоду. Электрофореграмма белков нервных волокон показывает, что этот белок присущ именно нервным волокнам; это ясно видно на электрофореграмме. Соединительная ткань такого белка вовсе не содержит, о чем говорит ее электрофореграмма (рис. 2).

Сравнение альбуминов нерва и сыворотки крови путем их высаливания сернокислым аммонием, определения электрофоретической подвижности, выделения с помощью препаративного электрофореза и изучения растворимости показало, что альбумин нерва подобен альбумину сыворотки крови.

Институт биохимии  
Академии наук УССР

Поступило  
21 IV 1958

Киевский медицинский институт

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Полякова, ДАН, 109, 1174 (1956). <sup>2</sup> А. В. Палладин, Н. М. Полякова, ДАН, 107, 568 (1956). <sup>3</sup> Н. J. Deuticke, O. Novels, K. Laueinstein, Pflüg. Arch., 255, 46 (1952).



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ и А. М. ГРИНЬКО

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЙОДИДНОГО НИОБИЯ**

В настоящее время разработаны и находят практическое приложение многочисленные и разнообразные способы рафинирования металлов как пирометаллургическими, так и гидроэлектрохимическими методами. Удачное комбинирование отдельных способов во многих случаях обеспечивает получение металлов высокой чистоты, свободных от нежелательных примесей. Среди известных способов рафинирования тугоплавких металлов: титана, циркония, ниобия и тантала большого внимания заслуживает галогенидный, основанный на избирательном действии галоидов на черновые металлы. Из галоидов особый интерес представляет йод, который в обычных условиях является твердым веществом. Йодидный способ рафинирования включает две основные операции: образование йодида металла и последующую его диссоциацию.

Литературные сведения об йодидах ниобия весьма скудны (<sup>1-3</sup>). Йодиды ниобия получались при нагревании металла до 1300—1500° в атмосфере паров йода. Было установлено, что ниобий с йодом образует ряд соединений, соответствующих по составу формулам  $NbJ_5$ ,  $NbJ_3$ ,  $Nb_6J_{17}$ .

В Лаборатории металлургии цветных и редких металлов изучались условия образования и диссоциации йодидов ниобия. При нагревании в вакуированном сосуде смеси порошка металла с йодом, взятых в отношении:  $Nb + 2,5 J_2 = NbJ_5$ , было отмечено, что уже при 200° образуются кристаллы пятыйодида ниобия золотисто-бронзового цвета. Образующиеся кристаллы плавятся без разложения при 320°. Пятыйодид ниобия быстро гидролизует в воде и в щелочных растворах.

Если нагревать в вакуированном сосуде смесь порошка ниобия с йодом, взятых в отношении  $Nb + 1,5 J_2 = NbJ_3$ , то в интервале температур 200—350° первоначально весь йод связывается в пятыйодид ниобия. При повышении температуры до 400° пятыйодид ниобия начинает распадаться на низшие йодиды и йод. Последний реагирует со свободным металлом. Конечным устойчивым продуктом при 600° является трийодид ниобия в виде игольчатых кристаллов темного цвета.

Низший йодид ниобия слабо гидролизует на воздухе и медленно реагирует с водой и щелочными растворами. При соприкосновении паров трехйодида ниобия с раскаленной до 1300—1600° ниобиевой или танталовой нитью  $NbJ_3$  диссоциирует с отложением на нити компактного ниобия. Радиальная скорость осаждения ниобия составляет 3,5—4,0 мм/час. Температура в сосуде не должна превышать 600°. При температуре 700—800° йодид ниобия диспропорционирует с образованием йодида высшей валентности и металлического ниобия, оседающего на поверхности стенок сосуда. Процесс диссоциации должен вестись с непрерывной откачкой из сосуда освобождающегося йода. Прутки ниобия в этом случае получают ровные и плотные, состоящие из крупных зерен (рис. 1, см. вклейку к стр. 264, и рис. 2). Прутки йодидного ниобия пластичны, легко куются и прокатываются в фольгу. Микротвердость для йодидного металла находится в пределах 64—80 кг/мм<sup>2</sup>.

Температура начала рекристаллизации равняется  $940^{\circ}$ . При рафинировании металл очищается от ряда металлических и газовых примесей: Ti, Fe, Al, Mn, Si, W, Mo, а также углерода и азота. Содержание свинца снижается с

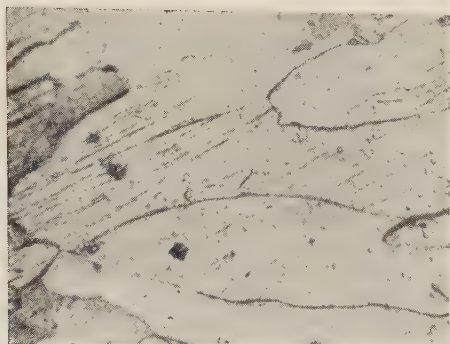


Рис. 2. Микроструктура йодидного ниобия.  $400\times$

0,26% до менее 0,001%; олова с 0,013% до менее 0,001%. Из металлических примесей только тантал переходит в конечный продукт.

Описанный метод может быть также использован для получения ниобиевых покрытий.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. Korosy, J. Am. Chem. Soc., **61**, 838 (1939). <sup>2</sup> K. Alexander, F. Fairbrother, J. Chem. Soc., Suppl. Issue, № 1, 223 (1949). <sup>3</sup> M. C. Chaigneu, C. R., **244**, 900 (1957).





Г. М. ГАПЕЕВА и Н. П. ВЕРБИЦКАЯ

## ЭРУПТИВНАЯ ГИПЕРБАЗИТОВАЯ БРЕКЧИЯ ЮЖНОГО УРАЛА

*(Представлено академиком Д. С. Коржинским 14 IV 1958)*

Эруптивная гипербазитовая брекчия была обнаружена осенью 1956 г. в русле р. Сухого Узяна в бассейне р. Белой С. В. Москалевой при тематическом изучении гипербазитового массива Южного Крака. Однако факту ее нахождения не было придано должного значения и выход брекчии не был изучен с необходимой точностью; более того, осталась невыясненной самая ее природа, т. е. вопрос о том, является ли она действительно эруптивным образованием или представляет сцементированный русловой аллювий.

Необходимые дополнительные геологические наблюдения были произведены нами осенью 1957 г. К сожалению, они сопровождались не бурением, а лишь неглубокими горными выработками, что затруднило однозначность решения вопроса о генезисе брекчии. Тем не менее, полученные данные заслуживают внимания уже по одному тому, что для Урала подобные образования до настоящего времени не указывались.

Как уже упоминалось, коренной выход гипербазитовой брекчии вскрывается в русле р. Сухой Узян примерно в 600 м выше устья Мысляевского ключа. Долина Сухого Узяна, до этого участка узкая, здесь внезапно расширяется так, что ее пойма достигает поперечника 50 м. На склонах долины обнажаются гипербазиты, слагающие массив Южного Крака. Аллювиальный и русловой галечник Сухого Узяна состоит из обломков этих гипербазитов без примеси каких бы то ни было других пород.

Брекчия обнажается не только в русле реки, где длина ее выхода достигает 52 м, но выступает из-под аллювия и почвенного слоя и в ее пойме. Расчистками установлено, что мощность покрывающих брекчию аллювиально-почвенных накоплений колеблется от 0 до 0,75 м. Те же расчистки показали, что брекчия образует линзовидное неправильно оконтуренное тело, достигающее 160 м длины при максимальном поперечнике в 70 м.

В русле Сухого Узяна вскрывается непосредственный контакт брекчии с гипербазитами Южного Крака; на всем остальном протяжении своего контура брекчия соприкасается с несцементированным русловым галечником, выступая среди него как монолитная масса.

Брекчия, обнажающаяся в русле реки, по своему строению неоднородна. Она состоит из выветрелой серпентинизированной, нонtronитизированной и, главным образом, карбонатизированной плотной массы светлого серовато-желтого цвета, в которой заключены переполняющие ее обломки гипербазитов. Размер обломков колеблется в очень широких пределах — от долей миллиметра до 0,75 м в поперечнике. Форма их разнообразна: наиболее крупные, так же как и наиболее мелкие, всегда угловаты; обломки же средней величины, т. е. от 0,015 до 0,3 м в поперечнике, — в различной степени округлены. В распределении обломков влияние водной сортировки не выражено: участки, сложенные только мелкими обломками, могут содержать единичные крупные глыбы, достигающие 0,5 м в поперечнике, и перемежаться с участками, состоящими из обломков в 0,15—0,25 м почти без примеси тонкообломочного материала.

Цементирующая обломки плотная масса в отдельных участках руслового выхода рассланцована. Однако это рассланцевание не распространяется на заключенный в ней обломочный материал, что наглядно выступает в расположении более крупных обломков, не зависящем от направления сланцеватости. Проявление последней, очевидно, связано с близостью контакта с гипербазитами, вмещающими брекчию, так как в непосредственном контакте гипербазиты нередко раздроблены и превращены в серпентинизированный и карбонатизированный тектонит. Контакт брекчии с гипербазитами неровный: брекчия образует втеки в гипербазитовый массив, внедряясь в него по тектоническим трещинам отдельности, выклиниваясь через 0,5—0,75 м от границы обеих пород.

Контакт брекчии с аллювиально-русовыми отложениями также неровный: рыхлый аллювиальный материал вплотную прилегает к монолитной массе брекчии, выполняя все неровности и карманы ее контура и поверхности. При этом по мере приближения к выходу брекчии валлювиальном материале незаметно каких бы то ни было признаков уплотнения или цементации.

Микроскопическое исследование брекчии показало, что среди слагающих ее обломков преобладают ультраосновные породы, то пироксен-оливиновые, то чисто оливиновые — всегда в большей или меньшей степени, а нередко и нацело серпентинизированные и карбонатизированные; к ним присоединяются столь же измененные немногочисленные обломки пикритовых порфиров и их туфов и спорадически появляющиеся обломки яшмовидных кремнистых сланцев. В изобилии присутствуют отдельные зерна и обломки зерен железо-магниевого силикатов, главным образом оливина и реже — моноклинного пироксена. Обломочный материал скреплен разъедающей и замещающей его серпентино-карбонатовой массой, содержащей примесь пелитового вещества и гидрослюд.

В русловом аллювии, соприкасающемся с брекчией, обломки кремнистых сланцев и пород эффузивного облика отсутствуют: он состоит только из обломков ультраосновных пород, поступающих в долину Сухого Узья из размываемого им массива Южного Крака.

Исследование и сопоставление тяжелой фракции шлиха, взятого в русле Сухого Узья выше и ниже выхода брекчии и тяжелой фракции, полученной при дроблении последней, показало только количественные различия, заключающиеся в более высоком содержании ромбического пироксена и менее высоком содержании хромита и хромпикотита в брекчии по сравнению с русловым аллювием. Близость минералогического состава исследованных шлихов объясняется сходством состава руслового аллювия и обломочного материала, слагающего брекчию. Это же сходство затрудняет и генетическую диагностику последней; если бы подобное образование было обнаружено не в окраинной части гипербазитового массива, а в поле развития любых других пород, оно бы безоговорочно диагностировалось как эруптивная гипербазитовая брекчия, выполняющая трубку взрыва, в описываемом же случае, несмотря на разницу в степени сохранности гипербазитовых обломков, входящих в состав брекчии, и непосредственно с ней соприкасающегося руслового галечника, несмотря на более разнообразный состав обломочного материала, слагающего брекчию, и на резкий характер контакта между аллювиально-русовыми отложениями и брекчией, — эруптивная природа последней может быть все же безоговорочно доказана лишь проведением структурной буровой скважины.

Возможность присутствия эруптивной гипербазитовой брекчии на западном склоне Урала следует рассмотреть и с общегеологических позиций.

Общеизвестно, что возникновение подобных образований, обусловленное проявлением особого типа магматизма, характерно только для областей платформенного режима развития и невозможно в складчатых областях, классическим примером которых считается Урал. Вместе с тем известно, что одна из разновидностей эруптивных гипербазитовых брекчий, выделяемая

под названием кимберлитов, является единственным достоверно установленным эндогенным источником алмаза.

Широкое распространение россыпных месторождений алмаза, установленное на протяжении всего западного склона Урала, заставляет предположить, что и в этом случае, так же как и во всех остальных алмазоносных провинциях мира, коренные источники месторождений алмаза, т. е. трубки взрыва, должны находиться в непосредственной близости от его россыпей.

Следует заметить, что неоднократно отмечавшаяся гетерогенность строения западной и восточной зоны Урала (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), отражающаяся и в различии состава комплексов пород, и в магматических проявлениях обеих зон, дает основание утверждать, что их объединение в единую Уральскую складчатую систему недостаточно обосновано. Ряд особенностей геологического строения западной зоны Урала указывает на то, что она является не геосинклинально-складчатым сооружением, а окраинной частью платформы, объединение которой в единое целое с восточной зоной основано не на генетических, а только на внешних морфологических особенностях. Таким образом, присутствие эруптивной гипербазитовой брекчии кимберлитового типа на западном склоне Южного Урала, в бассейне р. Белой, возможно и с общих геологических позиций. Ее находка подтверждает, что на Урале, где более чем за 25 лет поисков так и не были обнаружены коренные источники алмазов, так же как и во всех остальных алмазоносных провинциях мира, алмазы связаны с проявлениями платформенного магматизма, т. е. с кимберлитами, выполняющими трубки взрыва.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
11 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. В. Наливкин, Геологическая история Урала, Свердловск, 1943. <sup>2</sup> К. Я. Спрингс, Изв. АН ЛатвССР, № 12 (1956).



Академик С. И. МИРОНОВ, В. Г. ПУЦИЛЛО и С. И. ВОРОБЬЕВА

# АСФАЛЬТОПОДОБНЫЙ БИТУМ ВЕРХОВЬЯ р. МАРХИ В ЯКУТИИ

На контакте силура с кембрием в устье р. Сытыкан, правого притока р. Даладан, в верхнем течении р. Мархи, была обнаружена вязкая, почти черного цвета битуминозная масса, равномерно перемешанная с известняком. Последовательной экстракцией ацетоном и бензолом из этой массы были выделены масла, силикагелевые смолы и асфальтены. Ацетоном было выделено 46,77 %, а бензолом 53,23 % органического вещества, составляющего 66,1 % на породу.

Результаты анализа отдельных составных частей битума приведены в табл. 1. Из нее видно, что хорошо растворимый нефтеподобный битум рассматриваемого образца почти полностью состоит из асфальтенов и смол

Таблица 1

Название продукта	Выход, %		Элементарный состав, %					C/H	Характеристика продукта
	на породу	на битум	С	Н	S	N	O		
Масла	15,10	22,87	84,93	12,55	1,88	0,18	0,46	6,7	Желтый, парафинистый, застывающий
Промежуточная фракция	4,69	7,09	83,03	10,50	3,70	0,18	2,59	7,9	Коричневый, липкий
Смолы, растворимые в ацетоне									
Силикагелевые бензольные	1,69	2,57	81,40	10,40	3,91	0,13	4,16	7,8	Красновато-коричневый, липкий
Силикагелевые ацетоновые	8,20	12,43	78,82	10,60	5,27	0,13	5,18	7,4	Темно-коричневый, липкий
Смолы, не растворимые в ацетоне	3,52	5,33	82,14	11,07	3,41	0,12	3,26	7,4	Черный, липкий
Асфальтены, растворимые в ацетоне	1,19	1,81	75,91	8,51		15,58*		8,9	Темно-коричневый, хрупкий
Асфальтены, не растворимые в ацетоне	31,62	47,90	81,87	8,75	5,32	0,22	3,84	9,2	Черный, хрупкий
Сумма	66,01	100,00							

\* S + N + O.

(70,04 % на битум), тогда как содержание в нем масел и промежуточной фракции не превышает 29,96 %. Элементарный состав соответствующих компонентов битума отличается повышенным содержанием серы. Масла битума, судя по элементарному составу, состоят из нефтяных углеводородов с примесью сернистых, кислородных и азотистых соединений. Состав силикагелевых смол и смол, не растворимых в ацетоне, соответствует составу нефтяных смол.

Значительная часть смол, возможно, образовалась в результате выветривания битума, который был взят в открытом обнажении. Этим же объяс-

няется присутствие в маслах и промежуточной фракции кислородных соединений.

Полученные результаты исследования битума дают основание считать, что он является сильно окисленным и полимеризованным нефтяным битумом.

Сопоставление химического состава битума, взятого в районе р. Мархи, с битумом, выделенным из породы верхнего горизонта среднего отдела кембрия района р. Амги, показало, что битумы обеих пород характеризуются высоким содержанием асфальтенов (р. Марха 49,71 %, р. Амга 26,45 %) и низким содержанием масел (р. Марха 22,87 %, р. Амга 17,45 %). Элементарный состав масел и асфальтенов, выделенных из образца района р. Мархи (см. табл. 1), почти совпадает с теми же данными для битума образца района р. Амги (масла: С 85,50 %, Н 12,15 %, S 1,60 %, О + N 0,75 %, С/Н 7,0; асфальтены: С 83,30 %, Н 8,71 %, S 1,95 %, О + N 5,04 %, С/Н 9,5 %).

Следовательно, есть основания полагать, что оба битума имели однородное материнское вещество, а условия превращения его были сходны как в верхних горизонтах среднего отдела кембрия (р. Амга), так и на контакте кембрия с силуrom (р. Марха).

Ранее проведенные исследования битумов Сибирской платформы показали, что основная масса битумов среднего кембрия состоит из смол и асфальтенов, а битумы нижнего кембрия в значительной части состоят из масел. При высоком содержании асфальтенов битумы среднего кембрия отличаются от битумов нижнего кембрия пониженным содержанием водорода и высоким отношением С/Н (табл. 2).

Таблица 2

Район	Наименование образца и геологический возраст	Содержание асфальтенов, % на суммарный битум	Содержание водорода, %	С/Н
Р. Марха	Асфальтоподобный битум. Контакт силура с кембрием	49,71	8,75	9,2
Р. Амга	Битуминозная порода. Средний кембрий	26,45	8,71	9,50
Левый берег р. Лены, в 2 км ниже Еланки	Асфальтит. Средний кембрий	38,76	8,47	9,50
Р. Толба	Нефть. Нижний кембрий	0,06	9,94	8,00
Р. Оленек	Нефть. Нижний кембрий	0,015	9,40	8,00

Таким образом, можно прийти к заключению, что битум р. Мархи родственен битуму среднего кембрия р. Амги, что указывает на широкое региональное распространение благоприятных условий нефтеобразования в пределах Сибирской платформы в среднем кембрии и миграцию в районе Мархи среднекембрийской нефти на контакт силура с верхнекембрийскими отложениями.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
7 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Пуцилло, М. Н. Соколова, С. И. Миронов, Нефти и битумы Сибири, Изд. АН СССР, 1958.

С. А. ТОПОРЕЦ

## ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 12 IV 1958)

Известно, что электрическое сопротивление углей является функцией ряда факторов: степени углефикации, петрографического состава, зольности, влажности и структуры.

Из всех указанных факторов при сопоставлении данных измерений электрического сопротивления углей с их химической и петрографической характеристиками особенно видна зависимость удельного электрического сопротивления от зольности углей (<sup>1-3</sup>).

К настоящему времени установлено, что эта зависимость различна для углей разной степени углефикации (<sup>2, 3</sup>). Так, для углей марок Д, Г, ПЖ увеличение процента зольности понижает сопротивление углей, а у антрацитов, наоборот, повышает сопротивление.

Для более полного решения этого вопроса немалое значение имеет изучение влияния минералогического состава минеральных примесей на удельное сопротивление углей.

В настоящей статье излагаются результаты проведенных автором работ по изучению влияния минералогического состава минеральных примесей на электропроводность ингредиентов сучанских каменных углей и антрацитов.

Угли Сучанского бассейна содержат очень большое количество минеральных примесей, от присутствия которых значительно понижается качество угля.

По содержанию золы сучанские угли подразделяются на три группы: 1) малозольные, содержащие от 7 до 20 % золы; 2) с переменной зольностью, изменяющейся от 7 до 40 %; 3) высокозольные, но с постоянной зольностью от 20 до 45 %.

Все минеральные компоненты в углях по характеру своего образования разделяются на аутигенные и терригенные. Среди аутигенных минералов выделяются сингенетические и эпигенетические.

Сингенетические минералы представлены каолинитом, кальцитом, сидеритом. Эпигенетические — кальцитом, реже кварцем.

Сингенетические минералы резко преобладают над эпигенетическими, причем первые из них являются наилучшими показателями той физико-химической обстановки, в которой они образовывались.

Терригенные минералы (кварц, кислые плагиоклазы, глинистое вещество) встречаются в углях в незначительном количестве и большого влияния на качество угля не оказывают. Пирит в сучанских углях встречается довольно редко и обычно в виде мелких зернистых образований.

Таким образом, основными минералами примесей сучанских углей, что также характерно для некоторых других угольных месторождений страны, являются каолинит, кальцит и сидерит.

Исследования были проведены на моделях — тонких механических смесях угольного вещества и минеральных компонентов. Изучено 422 раз-



личных модели. В качестве угольной массы использовался витрен из угля марки ПЖ с собственной зольностью 1,2% и витрен антрацита с зольностью 1,0%. В качестве минеральных компонентов брались основные сингенетичные составляющие минеральных примесей углей — каолинит, кальцит и сидерит. Крупность зерна компонентов смесей составляла 0,1 мм. Особое внимание уделялось перемешиванию смеси, т. е. созданию структуры, близкой к естественной, когда минеральные примеси находятся в угольном веществе в тонкодисперсном состоянии.

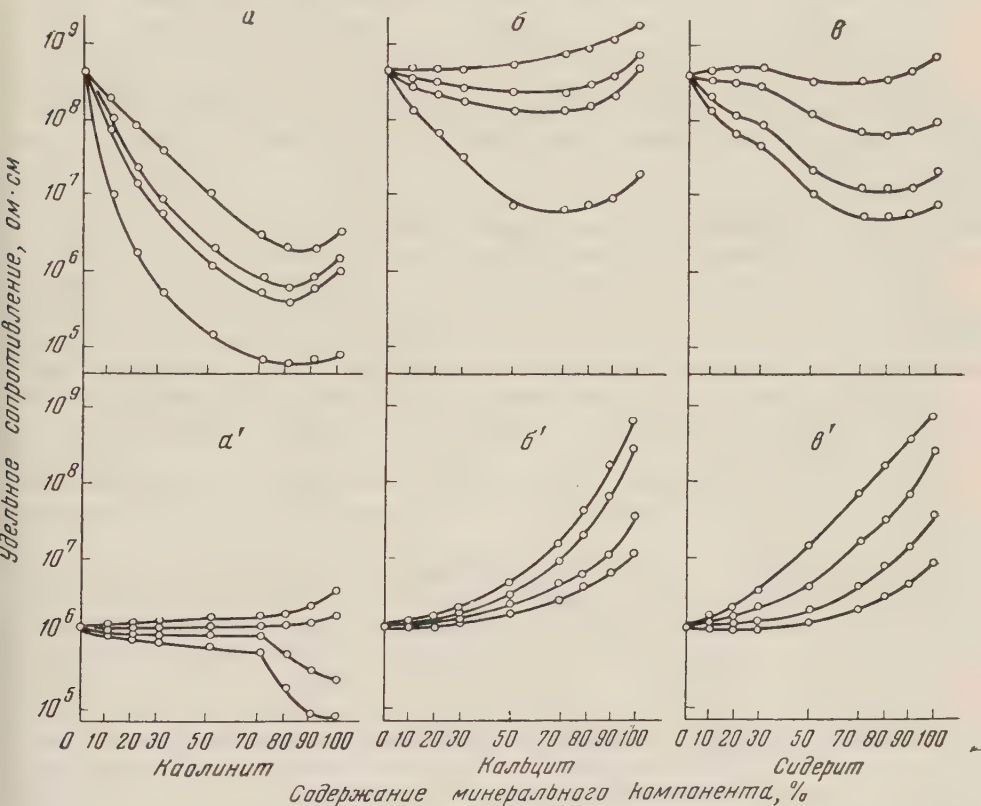


Рис. 1. Кривые зависимости удельного сопротивления смесей витрен — минеральный компонент от процентного содержания минерального компонента (каолинита, кальцита, сидерита) для углей средней степени углефикации (а, б, в) и для антрацитов (а', б', в')

Смеси сжимались под давлением 100 кг/см<sup>2</sup>. При этом давлении проводились измерения с помощью специальной установки на постоянном токе, смонтированной так, чтобы имелась возможность учесть поляризацию изучаемых образцов.

В качестве индикатора тока использовался микроамперметр М-91 со шкалой на 10 мкА.

Результаты исследований представлены в виде графиков на рис. 1\*. Расхождение кривых обусловлено использованием при исследованиях различных образцов каолинитов, сидеритов и кальцитов.

В полученных графиках находит себе подтверждение подмеченная рядом исследователей (1, 2) и экспериментально установленная нами (3) зависимость между процентным содержанием минеральных примесей (зола) и электрическим сопротивлением углей и антрацитов.

\* По техническим соображениям, возможно было привести только часть полученных кривых.

При детальном рассмотрении и сопоставлении графиков *а*, *б*, *в* и *а'*, *б'*, *в'* на рис. 1 на фоне общей закономерности изменения удельного сопротивления углей от их зольности устанавливается зависимость удельного сопротивления углей от минералогического состава золы. Так, наличие минералов группы каолинита (удельное сопротивление  $10^5$ — $10^7$  ом·см) дает резкое, на 3—3,5 порядка, уменьшение сопротивления угля (рис. 1 *а*), в то время как минералы группы карбонатов — кальцит и сидерит (удельное сопротивление  $10^7$ — $10^8$  ом·см) — изменяют сопротивление угля на 1,5—2 порядка, а в ряде случаев оставляют его без изменений (рис. 1 *б* и *в*).

Таким образом, установленная ранее закономерность изменения сопротивления углей от их зольности должна приниматься с некоторыми оговорками. В том случае, если уголь загрязняется в основном глинистыми минералами типа каолинита, его сопротивление будет значительно уменьшаться даже при сравнительно небольшом проценте минеральных примесей, если же загрязнение идет за счет карбонатов типа кальцита — сидерита, изменение сопротивления угля будет лишь в том случае, если загрязнение произошло более проводящими разностями кальцита и сидерита, — в противном случае сопротивление угля останется без изменений.

Рассмотрение графиков на рис. 1 *а'*, *б'*, *в'* приводит к выводу о влиянии минералогического состава минеральных примесей на сопротивление антрацитов. Из рис. 1 *а'* видно, что увеличение содержания каолинита в примеси не только повышает сопротивление антрацита, но в ряде случаев его понижает. Незначительные изменения сопротивления антрацита могут быть объяснены довольно близкими здесь значениями удельных сопротивлений антрацита и каолинита.

Рис. 1 *б* и *в* показывают, что изменение удельного сопротивления антрацитов происходит главным образом за счет минералов группы карбонатов кальцита и сидерита.

Исходя из этого, можно сказать, что загрязнение антрацита глинистыми минералами типа каолинита практически не изменит его сопротивления, в то время как увеличение наличия минералов группы карбонатов кальцита и сидерита изменяет сопротивление антрацита больше, чем на порядок.

Проведенные исследования показали значительное влияние минералогического состава минеральных примесей на удельное сопротивление углей.

Изменение удельного сопротивления при изменении содержания минеральных примесей происходит в углях средней степени углефикации главным образом за счет примеси минералов группы каолинита и наиболее проводящих разностей кальцита и сидерита, а в антрацитах — за счет кальцита и сидерита.

Лаборатория геологии угля  
Академии наук СССР

Поступило  
12 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Г р е ч у х и н, Разведка и охрана недр, № 5, 43 (1957). <sup>2</sup> Н. Б. Д о р т м а н, Диссертация, ВСЕГЕИ, Л., 1956. <sup>3</sup> С. А. Г о п о р е ц, ДАН, 118, № 1 (1958).

ПЕТРОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и А. И. ПОЛИНКОВСКАЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОДУСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ  
И ПРОДУКТОВ ИХ ВСПУЧИВАНИЯ**

Вопрос о легких пористых материалах за последние годы приобретает все большее значение в технике и народном хозяйстве. Среди природных материалов, которые могут быть использованы для получения легковесных изделий, большое значение должны приобрести водусодержащие вулканические стекла (обсидианы, перлиты, пехштейны), залежи которых в СССР очень обширны.

Исследованием подобных вулканических пород занимаются сравнительно недавно. Первые работы в этой области были выполнены советскими учеными (1-3). За последние годы ряд интересных работ появился и в иностранной литературе (4, 5). В настоящее время расширились исследования вспучивающихся вулканических стекол, имеющие в основном практическое значение (6, 7). Вулканические водусодержащие породы в процессе обжига при высоких температурах сильно увеличиваются в объеме, приобретая пемзообразную структуру, и могут служить заполнителем теплоизоляционных и легких бетонов, тепло- и звукоизоляционных штукатурок. Данное исследование посвящено перлитовым породам некоторых месторождений Приморского края, разведанных Приморским геологическим управлением. Объектами исследования явились образцы вулканических пород Богопольского месторождения Кавалеровского района — перлиты зеленого и черного цвета, а также Малошовского участка Сергеевского месторождения Партизанского района. Химический состав и свойства некоторых из исследованных образцов приведены в табл. 1 и 2.

Для перлитовых пород Богопольского месторождения характерна порфировая структура\*, они представляют собой окрашенную стекловидную массу с вкраплением кварца, плагиоклаза, калиевого полевого шпата и некоторых других минералов. Основная масса состоит из стекла, разбитого округлыми трещинами на множество ячеек (рис. 1 а), т. е. характеризуется типичной перлитовой структурой. Эти трещины очень тонки, выполняющие их стекло в значительной мере закристаллизовано. В основной массе местами видны криптокристаллические выделения кремнезема, переходящие иногда в сферолиты халцедона. В черном перлите местами наблюдается

Таблица 1

Некоторые свойства перлитовых пород Приморского края

Месторождение	Порода	Объемн. вес, г/см³	Огнеупорн., °С	Интервал размягч., °С *
Богопольское	Черный перлит	2,34	1360	1010—1270
	Зеленый перлит	2,17	1330	1070—1270
	Светло-зеленый перлит	2,14	1320	1040—1240
Сергеевское	Вулканическое стекло	2,31	—	1180—1280

\* Интервал размягчения определялся по температурам начала и конца склонения пироскопов.

\* Микрoанализ выполнен Н. С. Мануйловой.



Таблица 2

## Химический состав перлитовых пород Приморского края

Месторождение	Порода	Химический состав, % к сух. вещ.											Гигроскопическая вода, %				
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>		потери при прокалив.	сумма	CO <sub>2</sub>	органика
Богояпольское	Черный перлит	72,36	0,16	13,07	1,10	0,43	0,09	1,70	0,32	3,55	2,80	0,01	4,86	100,75	0,10	0,10	1,75
	Зеленый перлит	72,20	0,16	12,33	0,75	0,65	0,08	1,40	0,32	3,88	1,87	сл.	6,36	99,70	0,15	0,15	1,63
	Светло-зеленый перлит	72,00	0,22	12,75	1,13	не опр.	не опр.	1,70	0,20	3,14	1,40	сл.	7,39	99,93	не опр.	не опр.	2,97
Сергиевское	Вулканическое стекло	73,20	0,32	13,02	0,85	0,29	не опр.	0,65	0,32	2,38	4,87	сл.	4,68	100,58	сл.	0,03	1,00

флюидальная структура, в его основной массе содержится огромное количество темных микролитов, чем обуславливается их более темная по сравнению с зелеными окраска.

Степень кристаллизации основной массы зеленых перлитов, а также количество и размер вкраплений меньше, чем в черных перлитах (рис. 1 б).

Малозовский перлит характеризуется перлитово-флюидальной структурой; он отличается от остальных образцов присутствием значительного количества сфероли-топодобных скоплений минерала, обладающего довольно высоким двупреломлением, что, так же как и сильная замутненность этих образований, показывает на начавшееся выветривание. Вкрапления в этой породе состоят в основном из полевых шпатов — ортоклаза и плагиоклаза. Показатель преломления основной массы стекла близок для всех исследованных образцов и составляет для богопольских перлитов: для черного  $N = 1,495 \pm 0,003$ ; для зеленого  $N = 1,498 \pm 0,003$ ; для Малозовского  $N = 1,501 \pm 0,004$ .

Перлитовые породы содержат воду, удаляющуюся в определенном интервале температур. При постепенном подъеме температур, как это видно на рис. 2, 1, при температурах 100—450° имеется эндотермический эффект. Обращает на себя внимание тот факт, что именно этим температурам соответствует максимальная потеря веса образца (рис. 2, 2). Подобный эндотермический эффект наблюдается на термограммах всех исследованных образцов перлитов, причем он имеет место при тех же температурах. Обнаружен он также для зеленого перлита, очищенного от вкраплений. Однако на термограмме этих вкраплений, выделенных из указанного перлита, подобный эффект отсутствует. Это дает основание предположить, что первый эндотермический эффект присущ именно стекловатой массе перлита и связан с удалением содержащейся в нем воды. Аналогичный характер термограммы наблюдается у зеленого перлита, из которого предварительно при нагреве до 200° было удалено 2,5% воды.

На некоторых термограммах имеются в интервале 700—900° небольшие эндотермические и экзотермические эффекты, которые, быть может, следует отнести за счет кристаллизации стекла и происходящих в нем или во вкраплениях превращений. На термограмме вступленного перлита отсутствуют термические эффекты.

Перлиты при нагреве до определенной

температуры теряют строго определенную часть воды, как это видно на рис. 3, где показана зависимость потерь при прокаливании от температуры нагревания.

Часть удаленной воды сравнительно легко вновь поглощается перлитом во влажной среде при нормальном давлении. При нагревании до  $1000^{\circ}$  перлит теряет гигроскопичность, и содержание воды в нем после насыщения составляет всего лишь 0,034% (табл. 3).

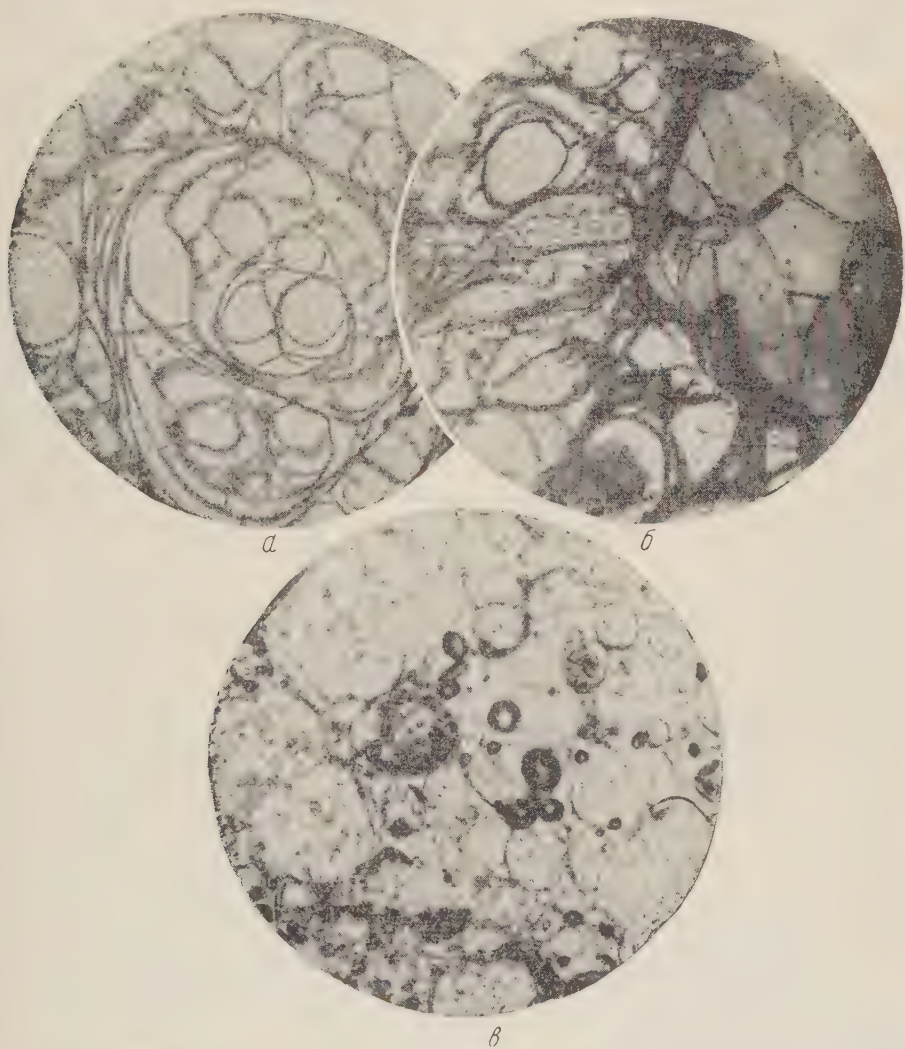


Рис. 1. *а* — микроструктура перлита Богопольского месторождения; *б* — микроструктура перлита с вкраплением кварца; *в* — микроструктура вспученного перлита. 30 $\times$ , без анализатора

Изложенное подтверждает, что вода, присутствующая в перлитах, находится в различной степени связности, что соответствует данным, полученным определением поглощения в инфракрасной части спектра (<sup>8</sup>).

Технологическая схема получения вспученного перлита сводится в основном к дроблению и рассеву породы и ее вспучиванию при обжиге. Установлено, что минимальный объемный вес вспученного перлита получается при двухступенчатом обжиге, причем первый этап состоит в удалении «избытка» воды. Присутствие «избыточной воды» приводит к увеличению трещиноватости, а также повышению объемного веса, что отчетливо видно на рис. 4.

По литературным данным, для вспучивания перлита достаточно присутствия 1,2% (6) воды, но наши исследования показали, что оптимум содержания воды при вспучивании различен для отдельных образцов перлита; для исследованных перлитов он составляет 1—4%, удаление «исбытка» воды происходило при 380—500°. Вспучивание приморских перлитов происходит при кратковременном (1—10 мин.) нагреве зерен породы размером 0,5—10 мм при температуре 1100—1250°.

Таблица 3

Потери в весе зеленого перлита при прокаливании его с последующим поглощением влаги при нормальном давлении

Температура прокаливании, °С	Потери в весе, %	Водонасыщение через 7 суток, %
100	1,63	1,63
200	3,34	1,68
300	5,53	2,22
400	6,26	1,95
500	6,65	1,85
600	6,70	1,35
700	6,84	1,10
800	7,05	0,45
1000	7,18	0,034

Химический состав зеленого перлита после вспучивания (в %):  $\text{SiO}_2$  77,94;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,06;  $\text{TiO}_2$  0,20;  $\text{TiO}_2$  1,30;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,48;  $\text{CaO}$  1,22;  $\text{MgO}$  0,50;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,58;  $\text{K}_2\text{O}$  2,05;  $\text{SO}_3$  0,03; п. п. п. 0,25.

Некоторые свойства вспученного перлита: объемный вес: в куске 0,6—0,8 г/см<sup>3</sup>, в засыпке 0,25—0,40 г/см<sup>3</sup>;

пористость: общая 57—72%, закрытая 48—67%; водопоглощение на холоду через 24 ч. 24—13,2%.

Удельный вес перлита понижается после вспучивания с 2,16—2,35 до 2,13—2,20 г/см<sup>3</sup>. Теплопроводность смеси, состоящей из 34% зерен раз-

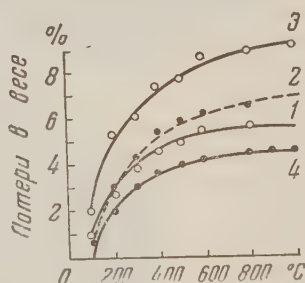
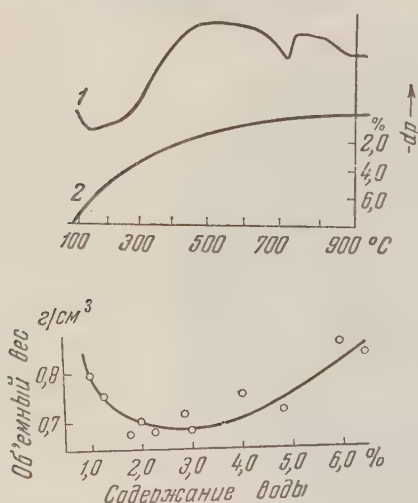


Рис. 2. Термограмма (1) и кривая потери веса (2) при нагревании зеленого перлита, снятые на приборе А. И. Цветкова

Рис. 3. Кривые потери в весе при прокаливании богопольских перлитов: 1 — черного, 2 и 3 — зеленого и 4 — малозольского перлита

Рис. 4. Изменение объемного веса вспученного перлита в зависимости от содержания в нем воды перед обжигом

мером 10—15 мм, 34% зерен 5—10 мм и 32% менее 5 мм, при 30° составляет 0,081 ккал/м·град·час.

Микроструктура зеленого перлита после вспучивания показана на рис. 1 в. Он представляет собой ячеистую стекловатую массу с большим количеством округлых пор, средний размер которых составляет около 0,25 мм. Показатель преломления после вспучивания понижается: например для зеленого перлита — с 1,498 до 1,486.

Московский институт  
местных строительных материалов

Поступило  
12 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. П. Волярович, А. А. Леонтьева, ЖФХ, 8, 3 (1936). <sup>2</sup> А. А. Леонтьева, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 5, петрограф. сер., № 4, 35 (1938). <sup>3</sup> П. П. Будников, Д. П. Бобровник, Керамика, № 9, 19 (1939). <sup>4</sup> С. W. Taylor, Chem. Eng., 57, № 1, 90 (1950). <sup>5</sup> H. C. Persons, Rock Prod., 58, № 8, 146 (1955). <sup>6</sup> В. П. Петров, Разведка и охрана недр, 21, № 3, 2 (1955). <sup>7</sup> А. Н. Мерзляк, Информ. бюлл. Инст. Теплопроект, № 5 (10—11), 26 (1957). <sup>8</sup> W. D. Keller, E. E. Pickett, Am. J. Sci., 252, 87 (1954).



В. Е. РУЖЕНЦЕВ

ДВА НОВЫХ РОДА ГОНИАТИТОВ В НИЖНЕМ НАМЮРЕ  
ЮЖНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 V 1958)

Домбарский известняк, представляющий самую нижнюю часть намюрского яруса, содержит исключительно богатые скопления аммоноидей, которые имеют важное значение для понимания объема и определения нижней границы этого яруса. Наряду с давно известными родами (*Metacanites*, *Praedaraelites*, *Neoglyphioceras*, *Lyrogoniatites*, *Girtyoceras*, *Sagittoceras*, *Ferganoceras*, *Cravenoceras*) в домбарском известняке найдено много новых родов, частично уже описанных в ранее опубликованных работах<sup>(1-6)</sup> это — *Rhipaeocanites*, *Megapronorites*, *Uralopronorites*, *Irinoceras*, *Platygoniatis*, *Dombarites*, *Kazakhoceras*. Однако приведенным списком не исчерпывается все многообразие домбарских аммоноидей. Ниже дано описание двух новых родов, резко отличных от всех уже известных гониатитов.

Род *Rhymmoceras* Ruzhencev, gen. nov.\*

Тип рода — *Rhymmoceras vermiculatum* gen. et sp. nov.

Диагноз. Раковина маленькая, эволютная, с большим умбо, образованная червеобразными оборотами. Скульптура резкая, сетчатая, состоящая из поперечных и продольных ребрышек. Есть пережимы в количестве трех на оборот. Всех лопастей восемь по формуле ( $V_1V_1$ ) LU : ID. Вентральная лопасть неширокая, слабо расчлененная, с низким срединным седлом.

Видовой состав. Установлены два вида, которые описаны ниже.

Общие замечания. Систематическое положение нового рода выясняется в результате сравнения его с представителями соседних групп. Он отличается от номизмоцератид отсутствием килеобразного вентрального выступа, сетчатой скульптурой, узкой вентральной лопастью, от гониатитид — совершенно иной формой раковины и лопастной линии, от кравеноцератид — формой раковины и сетчатой скульптурой. От всех представителей сем. *Neoglyphioceratidae* новый род тоже отличается формой раковины, особенно — очень узкими, червеобразными оборотами, но сближается с некоторыми из них по характеру скульптуры и по типу лопастной линии. Поэтому он должен быть включен в состав этого семейства.

*Rhymmoceras vermiculatum* sp. nov.

Голотип — ПИН № 455/425.

Форма (рис. 1 а—д). Вентральная и боковые стороны образуют единую выпуклую поверхность. Вентро-латеральный и умбональный края совершенно не выражены. Ширина оборота почти в два раза превышает высоту. Умбо очень широкое, ступенчатое.

\* От латинского *Rhymmus fluvius* — река Скифская, впадающая в Каспийское море, а также *Rhymmici montes* (вероятно, Урал) (Латинско-русский лексикон Кроненберга, 1841).

Размеры	Д	В	Ш	Ду	В/Д	Ш/Д	Ду/Д	Ш/В
№ 455/425	16,8	3,6	7,0	9,5	0,21	0,42	0,57	1,94
№ 455/426	12,8	3,3	6,0	6,2	0,26	0,47	0,48	1,82
№ 455/428	12,8	3,3	6,2	6,4	0,26	0,48	0,50	1,90
	8,5	2,5	5,0	3,5	0,29	0,59	0,41	2,00
	5,5	2,0	3,9	2,0	0,36	0,71	0,36	1,95

**С к у л ь п т у р а.** Поверхность раковины покрыта поперечными и продольными ребрышками, которые развиты приблизительно в равной степени. Поперечные ребрышки от умбонального шва идут немного назад на боковой стороне образуют слабый синус и на вентральной — небольшой выступ вперед с еле уловимым синусом в средней части. Продольных ребрышек 30—34; вблизи умбонального шва и в средней зоне вентральной стороны они ослабевают. Пережимы отчетливые и сопровождаются валиками, которые усиливают их задний склон; изогнуты они подобно поперечным ребрышкам.

**Л о п а с т н а я л и н и я.** (рис. 2 а). Вентральная лопасть узкая, состоящая из двух остроконечных ветвей, разделенных седлом, высота которого более чем в два с половиной раза меньше высоты первого наружного седла. Наружная боковая лопасть колоколовидная, несколько асимметричная. Умбональная лопасть широкая, неглубокая, воронкообразная. Дорсальная и внутренняя боковая лопасти довольно широкие, скорее куполовидные. Первое наружное седло округленное.

**М е с т о н а х о ж д е н и е.** 27 экземпляров найдены в Актюбинской обл., в бассейне р. Жаксы-Каргала, по правую сторону р. Домбар, в основании нижнеамюрских известняков.

### *Rhymmoceras gracilentum* sp. nov.

**Г о л о т и п** — ПИН № 455/452.

**Ф о р м а** (рис. 1 е—з). Обороты сильно уплощенные. Вентральная сторона выпуклая, боковые — более плоские. Вентро-латеральный край не выражен, умбональный — намечается. Ширина оборота лишь немного превышает высоту. Умбо очень широкое, ступенчатое.

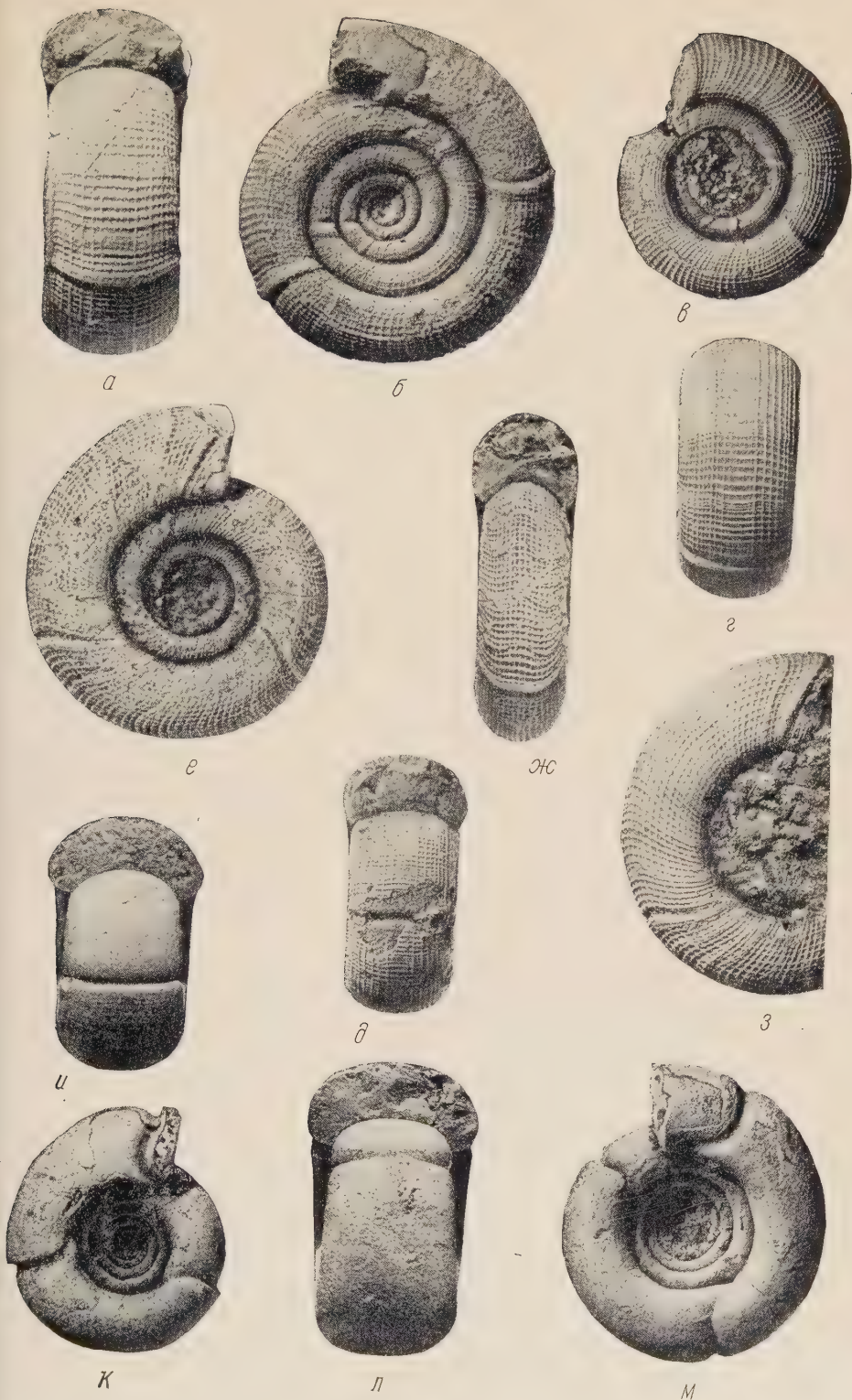
Размеры	Д	В	Ш	Ду	В/Д	Ш/Д	Ду/Д	Ш/В
№ 455/452	16,2	4,6	5,2	8,0	0,28	0,32	0,49	1,13
№ 455/454	15,3	4,3	5,0	7,8	0,28	0,33	0,51	1,16

**С к у л ь п т у р а.** Поверхность раковины покрыта поперечными и продольными ребрышками, которые развиты в общем в равной степени. Поперечные ребрышки от умбонального шва сразу сильно уклоняются вперед и образуют общий большой выступ, осложненный слабыми боковым и вентральным синусами. Продольных ребрышек около 25; они ослабевают с приближением к умбональному шву. Пережимы отчетливые и сопровождаются валиками, которые усиливают их задний склон; изогнуты они подобно поперечным ребрышкам.

**Л о п а с т н а я л и н и я** (рис. 2 б). Вентральная лопасть не очень широкая, состоящая из двух остроконечных ветвей, разделенных седлом, высота которого в два с половиной раза меньше первого наружного седла. Наружная боковая лопасть уже и короче вентральной, по форме колоколовидная. Умбональная лопасть маленькая, воронкообразная. Внутреннюю часть лопастной линии исследовать не удалось.

**С р а в н е н и е.** Этот вид легко отличается от *Rh. vermiculatum* более плоской раковиной и узкими оборотами; отношение ширины оборота к высоте достигает только 1,13—1,16 вместо 1,82—1,94 у ранее описанного вида. Другим важным отличием служит направление поперечных ребрышек и пережимов, отражающих форму устья. У *Rh. gracilentum* они сильно смещены вперед, образуя вентральный выступ, а у *Rh. vermiculatum* проходят в общем радиально.





с. 1. а — д — *Rhytmoceras vermiculatum* gen. et sp. nov. (3×): а, б — голотип № 455/425; в — паратип № 355/426; д — паратип № 455/427; р. Домбар; е — з — *Rhytmoceras grauentum* gen. et sp. nov. (3×): е, ж — голотип № 455/452; з — паратип № 455/453; к югу р. Жаксы-Каргала; и — м — *Tumoroceras trisulcum* gen. et sp. nov. (2×): и — к — паратип № 455/458; сохранилось устье; л — м — голотип № 455/459; р. Домбар





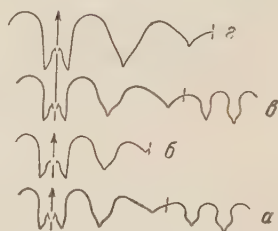
Местонахождение. 5 экземпляров найдены в Актюбинской обл. к югу от р. Жаксы-Каргала, в основании нижнеамурского известняка.

Род *Tympanoceras* Ruzhencev, gen. nov.\*

Тип рода — *Tympanoceras trisulcum* gen. et sp. nov.

Диагноз. Раковина небольшая, эволютная с широким умбо, образованная низкими, но довольно широкими оборотами. На поверхности раковины не видно никакой скульптуры. Есть пережимы в количестве трех на оборот. Всех лопастей восемь по формуле  $(V_1 V_1)LU : ID$ . Вентральная лопасть, узкая, слабо расчлененная, с низким срединным седлом.

Рис. 2. Лопастные линии: а — *Rhymmoceras vermiculatum* gen. et sp. nov.; паратип № 455/429 при  $B = 2,5$  мм и  $Ш = 6,0$  мм (3×); р. Домбар; б — *Rhymmoceras gracilentum* gen. et sp. nov.; паратип № 455/454 при  $B = 3,8$  мм и  $Ш = 4,4$  мм (3×); к югу от р. Жаксы-Каргала; в — *Tympanoceras trisulcum* gen. et sp. nov.; паратип № 455/461 при  $B = 4,0$  мм и  $Ш = 8,0$  мм (2×); г — тот же вид; паратип № 455/457 при  $B = 5,6$  мм и  $Ш = 11,0$  мм (4×); р. Домбар



Видовой состав. Пока известен только один вид.

Общие замечания. Новый род встречается на том же стратиграфическом уровне, что и представители сем. *Neoglyphioceratidae* и *Cravenoceratidae*, к одному из которых он и должен принадлежать. По характеру лопастной линии он не может быть отнесен к какой-либо другой группе гониатитов, развитой в смежных визейско-намюрских отложениях. Поскольку у всех неоглифицератид наблюдается резкая, продольная или сетчатая скульптура, вопрос о принадлежности *Tympanoceras* к этому семейству отпадает. Следовательно, остается одна возможность — отнести новый род к сем. *Cravenoceratidae*, у представителей которого имеются только поперечные струйки, иногда очень слабые. *Tympanoceras* отличается от *Cravenoceras* иной формой раковины (уплощенная вентральная сторона, плохо выраженный умбональный край), от *Glaphyrites*, кроме того, — слабо расчлененной умбональной лопастью.

*Tympanoceras trisulcum* sp. nov.

Голотип — ПИН № 455/458.

Форма (рис. 1 и —м.) Вентральная сторона довольно широкая, более или менее уплощенная. Вентро-латеральный край не выражен. Боковые стороны очень узкие, выпуклые, плавно переходящие в умбональные стенки. Умбо широкое, ступенчатое.

Размеры	Д	В	Ш	Ду	В/Д	Ш/Д	Ду/Д	Ш/В
№ 455/457	26,0	7,5	14,6	12,3	0,29	0,56	0,47	1,95
№ 455/458	21,7	6,5	12,4	10,2	0,30	0,57	0,47	1,91
№ 455/459	18,5	5,7	10,5	8,0	0,31	0,57	0,43	1,84
№ 455/460	15,0	4,9	8,3	6,6	0,33	0,55	0,44	1,70

Скульптура. Поверхность раковины гладкая. Почти у всех имеющих в коллекции экземпляров раковинный слой сохранился, но даже при сильном увеличении не обнаруживает никаких следов скульптуры. Отсюда можно заключить, что могли быть только струйки роста, видею которых не удалось. Пережимы глубокие, с очень крутым передним и отлогим задним склоном. Направление пережимов своеобразно; от умбонального шва они идут под острым углом назад, затем образуют узкий асимметричный боковой синус и далее — широкий, но слабый, плоский вентральный выступ.

\* От латинского *tympanum* — барабан.

Лопастная линия (рис. 2 в, г). Вентральная лопасть очень узкая, состоящая из двух остроконечных ветвей, разделенных седлом, высота которого в два с половиной раза, если не более, меньше высоты первого наружного седла. Наружная боковая лопасть немного шире и короче вентральной, по форме колоколовидная. Умбональная лопасть широкая, воронкообразная. Дорсальная лопасть копьевидная, внутренняя боковая — ланцетовидная. Первое наружное седло широкоокругленное.

Местонахождение. 17 экземпляров найдены в Актюбинской обл., в бассейне р. Жаксы-Каргала, по правую сторону р. Домбар, в основании нижненамюрских известняков.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
9 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. С. Либрович, Ежегодн. Всесоюзн. палеонтол. общ., 16 (1957). <sup>2</sup> В. Е. Руженцев, ДАН, 56, № 5 (1947). <sup>3</sup> В. Е. Руженцев, ДАН, 57, № 3 (1947). <sup>4</sup> В. Е. Руженцев, Тр. Палеонтол. инст., 19 (1949). <sup>5</sup> В. Е. Руженцев, ДАН, 67, № 4 (1949). <sup>6</sup> В. Е. Руженцев, ДАН, 107, № 1 (1956).



В. Г. КОНАРЕВ

## О РАЗНОКАЧЕСТВЕННОСТИ ЯДЕР, ВОЗНИКАЮЩИХ ПУТЕМ АМИТОЗА

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 11 I 1958)

Физиологическая неравноценность разделившихся клеток была доказана на примере одноклеточных организмов П. А. Генкелем <sup>(1)</sup>. Я. Е. Элленгорну и В. В. Светозаровой <sup>(2)</sup> удалось наблюдать различие между комплексами дочерних хромосом по изоэлектрической точке (ИЭТ) в анафазе и телофазе кариокINETического деления растительных клеток. За последние годы стало известно, что разнокачественность свойственна и ядрам, возникающим путем амитоза <sup>(3, 6)</sup>. Эта разнокачественность проявляется в размере ядер и ядрышек, в соотношении и размещении хроматина и карнолимфы, в положении ИЭТ, в отношении ядра к красителям и т. д. В преобладающем большинстве случаев различия между ядрами по этим признакам незначительны: они не всегда могут служить достоверными показателями разнокачественности.

Для выявления последней мы применили новый метод, основанный на учете состояния дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) в ядре. Метод основан на способности ДНК адсорбировать или метиловый зеленый, или пиронин в зависимости от степени полимерности ее молекулы. Высокополимерная ДНК адсорбирует метиловый зеленый, низкополимерная — пиронин <sup>(7)</sup>. Нами установлено, что пиронинофилия ядра характеризует определенный этап деполимеризации, химической деградации и ослабления связи ДНК с белками. Она возникает естественным путем как следствие возрастных изменений и нарушений в обмене веществ и может быть вызвана воздействием на ткани различного рода факторов <sup>(8)</sup>. При этом ядра разных тканей для проявления искусственной пиронинофилии требуют различной силы и продолжительности воздействия этими факторами, что свидетельствует о различном состоянии ДНК.

Для обнаружения разнокачественности ядер препарат после фиксации (96% спиртом или смесью Карнуа) перед окрашиванием метиленовым зеленым — пиронином обрабатывается 1 N HCl в течение 10—40 мин. при 20° или 2 суток выдерживается в растворе Кнопа (последний можно заменить 0,5—1 N NaCl). Длительность обработки зависит от возрастного состояния ткани. Чем моложе ткань, тем продолжительнее должна быть обработка. Обилие рибонуклеиновой кислоты (РНК) в молодых тканях мешает проявлению окраски ядра. В этом случае после гидролиза в 1 N HCl или воздействия солями препарат должен быть обработан раствором рибонуклеазы, лишенной протеолитической активности (фракция С по Макдональду <sup>(10)</sup>).

В этом сообщении приводим результаты, полученные в опытах с кожей чешуй лукавицы *Allium* сера. Амитотические деления ядер здесь имеют место на протяжении всего периода хранения лукавицы. В начале хранения амитозы сопровождаются делением клеток; к концу хранения, особенно при прорастании лукавиц весной, деления прекращаются, что приводит к образованию двуядерных и многоядерных клеток <sup>(9)</sup>.

Изучение амитоза описанным выше методом позволило установить следующее.

После непродолжительного гидролиза или обработки растворами солей одно из возникающих путем амитоза ядер всегда оказывается более пиронинофильным, чем другое. При удачно подобранной экспозиции гидролиза удается получить такое состояние ядер, при котором одно проявляет резко выраженную пиронинофилию, другое целиком сохраняет способность адсорбировать метиловый зеленый (обычно 5—10 мин. для наружных чешуй, 25—30 мин. для внутренних; для растворов солей соответственно 20—48 час.). При длительной обработке препаратов кислотой или раствором солей оба ядра становятся пиронинофильными.

В свете ранее изложенных нами данных <sup>(8)</sup> различие между ядрами заключается в том, что у одного ядра ДНК легче подвергается изменениям под влиянием деполимеризующих факторов, чем у другого. Это различие между ядрами увеличивается по мере старения ткани. В частности, к концу хранения луковицы (февраль-апрель) возникающие путем амитоза ядра нередко обнаруживают резко выраженную разнокачественность и без предварительного их гидролиза. При окрашивании метиловым зеленым — пиронином одно из них красится в зеленый цвет, другое — в красный или оранжевый. Последнее, пиронинофильное ядро, содержит деполимеризованную ДНК и обнаруживает высокое сродство к прочному зеленому, что свидетельствует об ослаблении связи между ДНК и гистонами <sup>(b)</sup>. С появлением пиронинофильного ядра клетки утрачивают способность делиться. Они остаются двуядерными (рис. 1).

Иногда оба ядра по размерам одинаковы, чаще же одно из них мельче другого. В таких случаях пиронинофильным, как правило, оказывается мелкое ядро, которое мы склонны считать дочерним.

Разнокачественность проявляется с самого начала возникновения дочернего ядра на материнском в виде пиронинофильного бугорка. С этого же момента зачаток дочернего ядра обнаруживает повышенное сродство к прочному зеленому (рис. 2).

Пиронинофильные ядра чаще всего называются нежизнеспособными, что проявляется в прекращении роста и распаде их. Иногда пиронинофильные ядра имеют пикнотический характер уже в момент амитоза (рис. 3 а). После деления они деградируют, утрачивая пиронинофилию и ДНК (рис. 3 б).

Изложенное выше дает основание заключить, что при явлениях двуядерности клеток дочерние ядра, возникающие при амитозе, содержат низкополимерную и слабо связанную с гистонами ДНК. В связи с этим образование двуядерных клеток в дифференцированных тканях, по-видимому, следует рассматривать как следствие ослабления функции дочернего ядра. Процесс деления, приводящий к образованию материнского и дочернего ядер, не распространяется на весь протопласт. Объяснить это можно тем, что физиологически неполноценное пиронинофильное дочернее ядро не способно детерминировать образование клеточной стенки и развитие новой клетки.

Подобное явление нами было прослежено и на других объектах, в частности, на паренхиме старых вегетативных органов травянистых и древесных растений.

Таким образом, разнокачественность ядер, возникающих путем амитоза в описанных нами случаях, проявляется в том, что ДНК одного ядра, материнского, более устойчива к действию деполимеризующих факторов, чем ДНК другого, дочернего, ядра. По мере старения тканей эта разнокачественность усиливается за счет ослабления способности к адсорбции метилового зеленого и повышения сродства к пиронину у дочернего ядра. По другим показателям усиление разнокачественности амитотических ядер с возрастом материнского ядра наблюдала А. А. Прокофьева-Бельговская <sup>(5)</sup> в паренхиме клубня картофеля. Крайним выражением разнокачественности амитотических ядер является образование пиронинофильного дочер-

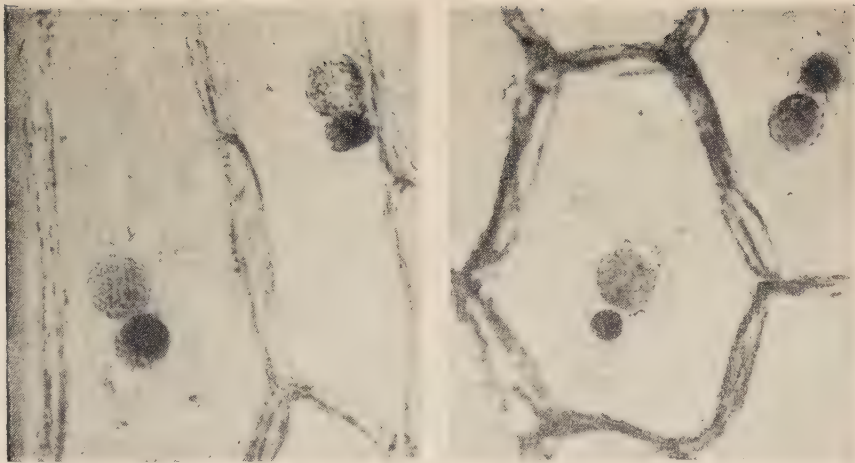


Рис. 1. Двухядерные клетки кожицы лука. Пиронин — зеленый прочный после 48-часового воздействия раствором Кнопа. Мелкие ядра окрашены в зеленый цвет, крупные — в светло-желтый. 480×

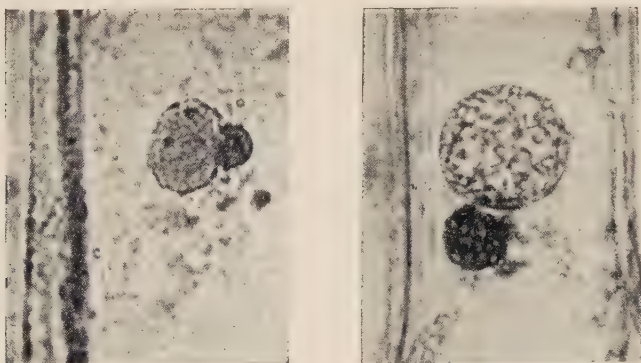


Рис. 2. Ядро в момент деления. Пиронин — зеленый прочный после 48-часового воздействия раствором Кнопа. Дочернее ядро окрашено в зеленый цвет, материнское — в бледно-красный. 600×

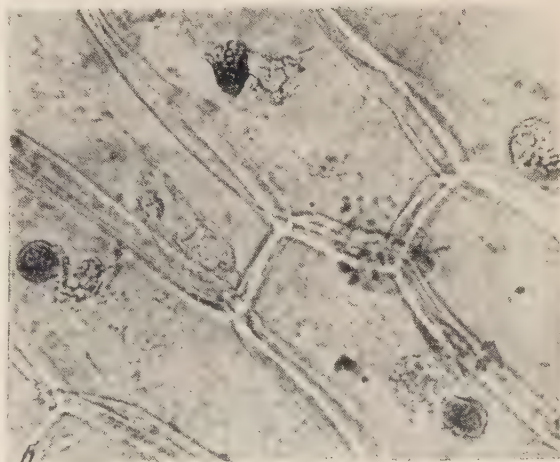
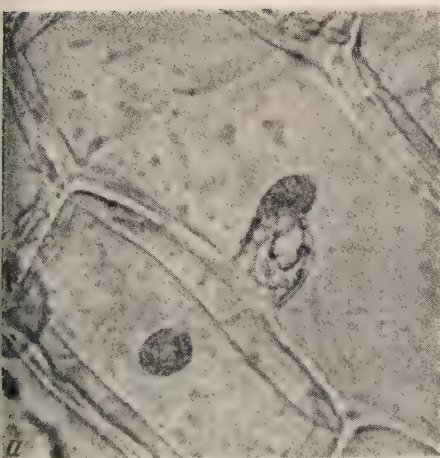


Рис. 3. Ядра в состоянии патологического амитоза (а) и после деления (б). Метиловый зеленый — пиронин без предварительного воздействия деполимеризующими факторами. Плотные ядра (материнские) окрашены в зеленый цвет. Пикнотические ядра (дочерние) — пиронинофильные, окрашены в оранжевый (а) и желтый (б) цвет. а — 640×, б — 500×





него ядра, что совпадает с утратой способности клеток к делению и с появлением двуюдерности.

Институт биологии Башкирского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
29 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Генкель, Бюлл. МОИП, отд. биол., **52**, 55 (1947). <sup>2</sup> Я. Е. Элленгорн, В. В. Светозарова, Журн. общ. биол., **11**, № 5 (1950). <sup>3</sup> Я. Е. Элленгорн, И. Е. Глушенко, А. С. Афанасьева, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 12 (1951). <sup>4</sup> А. А. Прокофьева-Бельговская, ДАН, **49**, № 3 (1945). <sup>5</sup> А. А. Прокофьева-Бельговская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6 (1953). <sup>6</sup> Е. З. Окнина, Е. И. Барская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1954). <sup>7</sup> N. В. Кигниск, J. Gen. Physiol., **33**, № 3 (1950). <sup>8</sup> В. Г. Конарев, С. З. Закиров, Т. Н. Елсакова, ДАН, **120**, № 2 (1958). <sup>9</sup> X. М. Каролинская, Агробиология, № 6, 139 (1947). <sup>10</sup> M. R. McDonald, J. Gen. Physiol., **32**, № 1 (1948).

Л. Б. БЕРЛИН

## ГИСТОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭПИДЕРМИСА ЧЕЛОВЕКА ПРИ АУТОПЛАСТИКЕ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенom 28 IV 1958)

Трансплантация больших лоскутов кожи, полученных с помощью дерматомата, все прочнее входит в практику хирургии, особенно при лечении обширных ожогов (<sup>1-6</sup>). Гистологические изменения кожи при этом виде пластики и изменения самих трансплантатов изучены недостаточно, в отличие от таковых при других методах пересадки (<sup>7-10</sup>). Помимо этого, важно выяснить морфологические особенности тканей кожи человека, и в первую очередь эпидермиса, в условиях трансплантации и регенерации и сопоставить полученные картины с результатами работ, проведенных ранее по изучению изменения эпителиальных компонентов кожи различных позвоночных животных в условиях эксперимента (<sup>11-18</sup>).

Материалом для исследования служили кусочки кожи величиной  $2 \times 0,5 \times 0,5$  см, включавшие в себя краевой участок трансплантата и граничащий с ним край ожоговой раны\*. При общих размерах трансплантатов ( $10-15 \times 20 \times 3$  см и более) исследованные кусочки позволили судить об изменениях эпидермиса только в периферических частях пересаженных лоскутов. Материал взят во время биопсии от 30 больных и при аутопсиях от 7 трупов в сроки от 6 до 70 суток после пластики перфорированными лоскутами (<sup>19</sup>).

Фиксация 10% раствором нейтрального формалина, ценкерформолом, насыщенным раствором сулемы с добавлением уксусной кислоты и смесью Карнуа. Заливка в целлоидин-парафин и целлоидин. Серии срезов толщиной  $7-10 \mu$  окрашивались гематоксилин-эозином, азур II-эозином, железным гематоксилином по Гейденгайну, ализариновым синим — анилиновым синим и оранжевым по Петерсену, по Фельгену с докраской светлым зеленым, по Хочкиессу с докраской гематоксилином Эрлиха и по Футу для выявления аргирофильных волокон.

Эпидермис дерматомных лоскутов, пересаженных на ожоговую рану, имел через 6 суток после операции неодинаковый вид. В одних местах он был значительно утолщен по сравнению с нормальной кожей, в других, наоборот, истончен. В утолщенных участках он состоял из многих слоев эпителиальных элементов, связанных друг с другом длинными цитоплазматическими мостиками. Межклеточные промежутки были сильно расширены, а мостики имели отчетливое утолщение в своей средней части (рис. 1 а). Почти все клеточные элементы пласта, начиная с базального слоя и кончая поверхностным, имели «шиповатую» форму (рис. 2 а и б). Наружная зона утолщенных клеток с признаками ороговения была в таких участках сведена до минимума. Клетки 5—7 глубоких слоев делились митозами. Цитоплазма элементов этих же слоев была резко базофильна, что обусловлено большим количеством в ней рибонуклеопротеидов (РНП). Ядрышки в участках про-

\* За помощь в получении материала приношу глубокую благодарность Б. С. Вихрию, И. И. Глумову, Н. В. Гудим-Левковичу и А. Н. Орлову.



лиферации эпителия становились очень крупными, что зависело, по крайней мере частично, от того же. Цитоплазма клеток средней зоны, содержащих меньше РНП, обогащается включениями гликогена.

В некоторых участках эпидермиса трансплантатов межклеточные промежутки расширяются особенно резко, цитоплазматические мостики удлиняются в этих случаях настолько, что клетки приобретают звездчатый вид, а сам эпителий становится похожим на ретикулярный сингиций кровеносных органов. Подобные сетевидные структуры в эпидермальном пласте были показаны в условиях нарушенной иннервации у млекопитающих (<sup>21</sup>, <sup>21</sup>). Иннервация трансплантатов восстанавливается в значительно более поздние сроки (<sup>22</sup>, <sup>23</sup>), поэтому становится понятным, что эпидермис в это время по своему состоянию напоминает кожный эпителий после денервации. В широких промежутках между эпителиальными клетками видны многочисленные лейкоциты. !

Обращая на себя внимание некоторые детали строения элементов глубокой зоны эпителия трансплантатов в этих же утолщенных участках, где клетки усиленно делятся митозами. Как уже упоминалось, клетки базального слоя связаны друг с другом и с вышележащими элементами цитоплазматическими мостиками (рис. 2). Базальные концы клеток снабжены заостренными шипиками, обращенными к соединительной ткани (рис. 2 а). Эти шипики входят, по всей вероятности, в отверстия, имеющиеся в базальной мембране и образованные петлистым ходом в ней аргирофильных и коллагеновых волокон. В нормальном эпидермисе не удается видеть таких шипов. Отчетливое их различие в трансплантированной коже, возможно, объясняется отеком дермы и связанным с этим разрыхлением фибрилл межклеточного вещества и базальной мембраны. В цитоплазме клеток базального слоя, особенно после окраски железным гематоксилином по Гейденгайну, то с большей, то с меньшей отчетливостью видны тонкие волокна, проходящие в апикобазальном направлении. По всей вероятности, это — тонофибриллы (рис. 2 б), не выявляющиеся с такой отчетливостью в нормальном эпидермисе.

Одновременно с такими утолщенными, пролиферирующими участками эпителия встречаются в трансплантатах через 5—10 дней после пластики места, где эпидермис даже тоньше нормального, цитоплазма клеток соксифильна, ядра пикнотизированы. Иногда некробиотические изменения заходят так далеко, что все элементы глубокой и средней зон погибают, соединительная ткань в этих участках лоскутов оказывается покрытой либо элементами рогового слоя, либо вовсе оголена. В этих случаях образуются изъязвления микроскопических размеров (рис. 3), очень напоминающие микроязвы, появляющиеся в коже конечности после нарушения иннервации (<sup>20</sup>, <sup>21</sup>). Впоследствии эпителизация этих дефектов происходит путем образования регенерата за счет окружающего их эпидермиса трансплантатов. Если эпидермис трансплантатов погибал на большом протяжении, то источником эпителизации становились жизнеспособные клетки наружных корневых влагалищ (<sup>9</sup>), которые всегда имеются в срезанном дерматоме лоскутах (<sup>22</sup>) (при установке ножа на 0,3—0,5 мм). Жизнеспособные клетки волосяных влагалищ, энергично делясь митозами, продвигаются комплексным пластом на поверхность и постепенно приобретают функциональное и морфологическое сходство с эпидермисом. Ороговевшие части волосяного мешка при этом также, продвигаясь к поверхности, постепенно удаляются, и со временем волос в пересаженном лоскуте становится меньше, и, наконец, они нацело исчезают. Клетки протоков и концевых отделов желез также пролиферируют (<sup>13</sup>); местами наблюдалось превращение эпителия их выводных протоков в покровный пласт.

Однако значительно более энергичный регенеративный плоскостной рост за счет эпителия трансплантатов наблюдался в области многочисленных перфораций лоскутов. В этих участках имелись небольшие резаные зияющие раны, заживающие вторичным натяжением. Их дном было ложе перфориро-

ванного трансплантата, а краями — вся его толща. Многослойный с момента своего возникновения (<sup>11</sup>) эпидермальный регенерат к 6 суткам после пересадки спускается по склонам перфораций и продвигается по дну раны. Образование этих регенератов, в отличие от заживления более обширных ран у позвоночных с ороговевающим эпидермисом (<sup>12, 15, 17, 20, 24</sup>) и человека (<sup>25</sup>), происходит без выраженной митотической активности в результате чрезвычайно сильного уплощения эпителия в окружности раны и увеличения плоскостных размеров клеток. В этом отношении заживление перфораций в лоскутах напоминает особенности регенерации неороговевающих эпителиев кожного типа (<sup>14, 16</sup>). Лишь после полного перекрытия дефектов в эпителиальных регенератах появляются митотически делящиеся клетки. К этому времени под ними развивается грануляционная ткань, формируется базальная мембрана и восстанавливаются нормальные системные отношения между эпителием и соединительной тканью; показателем этого в эпидермисе является приобретение им обычной дифференцировки пласта с его глубокой, средней и поверхностной зонами.

Эпителий трансплантата обнаруживал плоскостной рост не только в области перфораций, но и в краевых частях, навстречу регенерирующему эпидермису края ожоговой раны. В этих участках местами складывались отношения, характерные для зашитой операционной раны (<sup>16</sup>), местами для ран, заживающих вторичным натяжением (<sup>20</sup>). Последнее вызывалось гибелью эпителия лоскута на ту или иную глубину от края. Становится понятным важное значение точного соответствия уровня краев трансплантата и ожоговой раны, а также сохранение во время некрэктомии уже регенерировавшего эпителия.

Приблизительно к 2—3 неделям после пластики эпителий трансплантатов на всем протяжении приобретает более однообразный вид. Эпителиальный покров в области перфораций становится похожим на эпидермис остальных частей трансплантатов. Значительные изменения происходят и в соединительнотканной части лоскутов, приводящие в конечном счете, к развитию рубцовой ткани в области «спайного слоя» и к перестройке пересаженных частей дермы.

Гибель эпителия трансплантата может, однако, происходить не только в ранние сроки, через 6—10 суток после пересадки, но и в поздние, например через три недели. Местами в эпителиальных элементах появляются вакуоли; включения гликогена, до этого имевшиеся во всех клетках средней зоны, сохраняются лишь местами, некоторые ядра сморщиваются (рис. 4). Такие участки эпителия инфильтрируются все возрастающим количеством нейтрофильных лейкоцитов, расплавляющих, в конечном счете, весь эпидермис на известном протяжении. Восстановление эпидермиса в эти поздние сроки происходит за счет сохранившихся участков эпидермиса трансплантата и эпителия кожи у края бывшей ожоговой раны.

Эпителий трансплантатов и регенератов в области перфораций лоскутов и краевых участков ожоговой раны образует погруженные воспалительные разрастания (<sup>26</sup>). Они состоят из многих слоев клеток. Элементы, являющиеся продолжением базального слоя регенерата, богаты РНП и почти не со-

---

Рис. 1. Участки средней зоны эпителия трансплантатов. 7 суток. Ценкер-формол. *а* — железный гематоксилин по Гейденгайну; об. имм. 101, ок. 10×; *б* — гематоксилин-эозин, об. имм. 101, ок. 15×

Рис. 2. Участки глубокой зоны эпителия трансплантатов. *а* — 7 суток; ценкер-формол, железный гематоксилин по Гейденгайну; об. имм. 101, ок. 10×; *б* — 33 дня; Карнуа, железный гематоксилин по Гейденгайну; об. имм. 90, ок. 10× (*б* — рисунок, контуры сняты на уровне стола)

Рис. 3. Изъязвление эпителия трансплантата. 9 суток. Сулема + уксусная кислота, гематоксилин-эозин. Об. 20, ок. 15×

Рис. 4. Участок эпителия трансплантата. 16 суток. Формалин, Хочкисс, гематоксилин-Эрлиха. Об. 40, ок. 15×



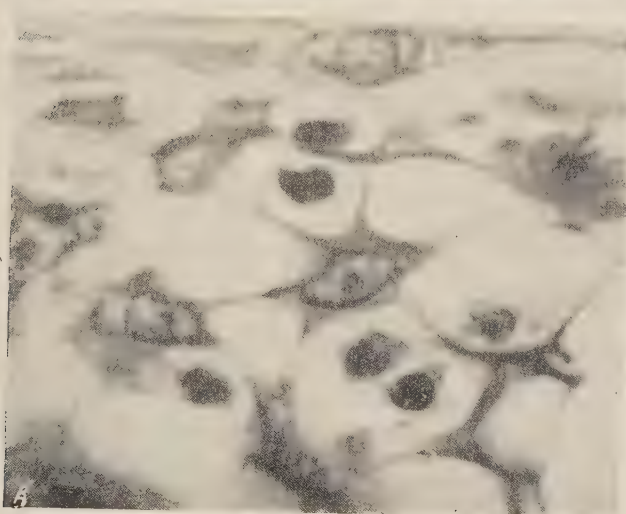
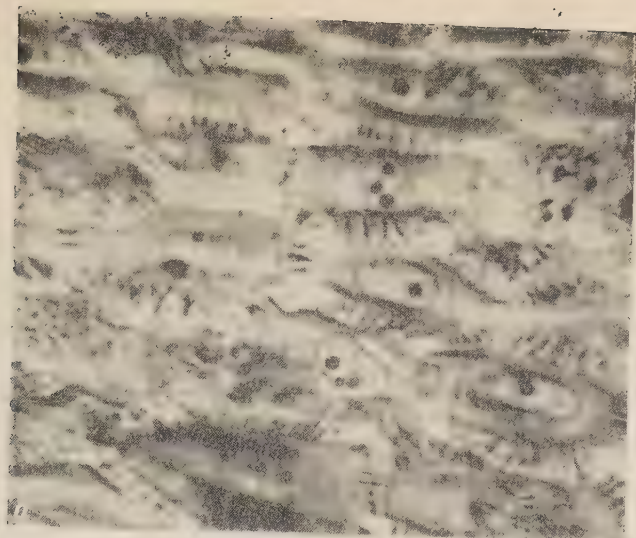


Рис. 1

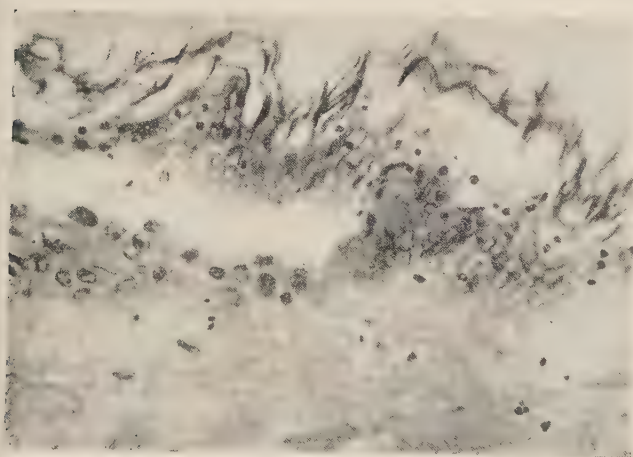


Рис. 3

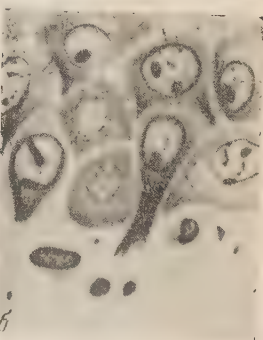
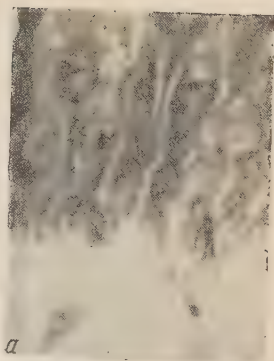


Рис. 2

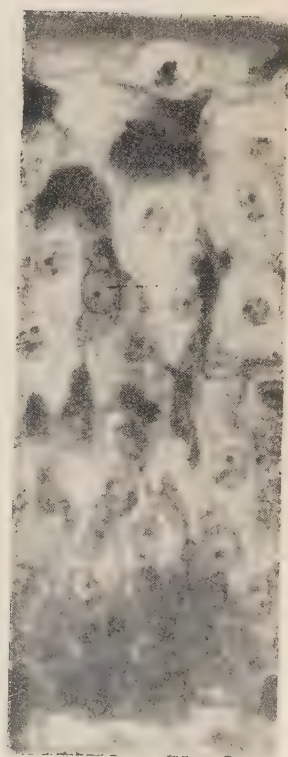


Рис. 4





держат включений полисахаридов. Последние находятся, главным образом, в клетках средней части разрастаний, цитоплазма которых более оксифильна и бедна РНП. Погружные разрастания появляются после начала пролиферативных изменений и продолжают до рубцевания подлежащей грануляционной ткани и формирования базальной мембраны. Последняя появляется в виде отдельных тонких аргирофильных волокон, своими концами уходящих в глубжележащие части подэпителиальной грануляционной ткани. При окраске по Хочкису базальная мембрана розовая, т. е. состоит из гликоли и мукопротеидов.

В течение прослеженных сроков трансплантированная кожа не принимала вида нормальной, так как не восстанавливались ее придатки, обычный волнистый рельеф границы эпителия и соединительной ткани и характерное подразделение дермы на слои. Что касается самого эпидермиса, то он на всем протяжении исследованных участков трансплантата становится похожим на эпителий неповрежденной кожи. Весьма важное значение для успешного приживания кожных лоскутов имеют перфорации как места, в которых уже в течение первой недели после аутопластики идут наиболее активные пролиферативные процессы, тогда как в участках между перфорациями эпителий трансплантата на значительном протяжении погибает. Именно в местах перфораций устанавливается наиболее тесный контакт тканей ложа с нарастающим эпителиальным пластом. Метаболизм пересаженной кожи в течение длительного времени оказывается нарушенным. За это говорит, помимо всего прочего, сходство эпителия трансплантата с эпидермисом после нарушения иннервации (<sup>20</sup>, <sup>21</sup>).

Военно-медицинская академия  
им. С. М. Кирова

Поступило  
27 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Колокольцев, Дерматом автора и его применение при свободной пересадке кожи, Горький, 1947. <sup>2</sup> J. В. Brown, F. McDowell, Skin Grafting, 1949. <sup>3</sup> Б. А. Петров, Свободная пересадка кожи при больших дефектах, М., 1950. <sup>4</sup> Б. П. Постников, Современное лечение травматических ожогов, М., 1952. <sup>5</sup> А. С. Силаева, Свободная пересадка толстых лоскутов кожи при восстановительных операциях, М., 1955. <sup>6</sup> Н. Н. Блохин, Кожная пластика, М., 1955. <sup>7</sup> C. Gargе, Beitr. Klin. Chir., 4 (1889). <sup>8</sup> Enderlen, Arch. Klin. Chir., 55, 764 (1897). <sup>9</sup> В. Г. Вайнштейн, Пластика травматических дефектов кожи, М., 1946. <sup>10</sup> Th. Gilman, J. Repp, D. Bronks, M. Roux, Brit. J. Plast. Surg., 6 (1953). <sup>11</sup> Н. А. Шевченко, ДАН, 30, № 4 (1941). <sup>12</sup> Н. Н. Аничков, К. Г. Волкова, В. Г. Гаршин, Морфология заживления ран, М., 1951. <sup>13</sup> С. И. Шелкунов, Тр. Ленингр. сан.-гигиен. инст., 16 (1953). <sup>14</sup> Л. Б. Берлин, ДАН, 80, № 2 (1951). <sup>15</sup> Л. Б. Берлин, ДАН, 84, № 4 (1952). <sup>16</sup> Л. Б. Берлин, ДАН, 100, № 2, (1955). <sup>17</sup> Л. Б. Берлин, ДАН, 112, № 2 (1957). <sup>18</sup> Л. Б. Берлин, ДАН, 115, № 4 (1957). <sup>19</sup> Л. Б. Берлин, ДАН, 113, № 4 (1957). <sup>20</sup> Н. Г. Хлопин, Н. А. Шевченко, Л. Б. Берлин, Бюлл. эксп. биол. и мед., 41, 2 (1956). <sup>21</sup> Н. С. Еремеев, Бюлл. эксп. биол. и мед., 44, 6 (1957). <sup>22</sup> J. K. Naeig, Brain, 75, 2 (1952). <sup>23</sup> L. Lofigren, Acta Chir. Scand., 102, 3 (1951). <sup>24</sup> А. А. Браун, ДАН, 60, № 7 (1948). <sup>25</sup> Н. А. Шевченко, ДАН, 66, № 6 (1949). <sup>26</sup> В. Г. Гаршин, Воспалительные разрастания эпителия, их биологическое значение и отношение к проблеме рака, 1939.

Г. С. КВИНИХИДЗЕ

## РАЗВИТИЕ ЭПИТЕЛИАЛЬНОЙ ВЫСТИЛКИ ПИЩЕВОДА ДОМАШНИХ КУР

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 5 V 1958)

Формирование и развитие ряда органов в эмбриогенезе характеризуется закономерной сменой гистологических структур<sup>(2)</sup>, что было отмечено также и в развитии эпителия пищевода человека<sup>(7, 8)</sup>.

С целью выяснения, имеет ли место смена структур покровного эпителия пищевода кур в эмбриогенезе, нами были изучены куриные эмбрионы (яйца 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19 дней инкубации), а также однодневные и месячные цыплята. Материал фиксировался в 10 %

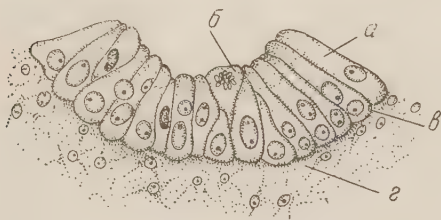


Рис. 1. Часть поперечного среза пищевода куриного эмбриона из яйца 3 дней инкубации. *а* — однослойный одно-двурядный высокопризматический эпителий, *б* — митоз в апикальной части эпителия, *в* — базальная мембрана, *г* — мезенхима. Буэн, ЖГМК\*. Рисовальный аппарат 630X. Репрод. 3 : 4

Слизистая пищевода эмбрионов (яйца 3, 4 и 5 дней инкубации) лишена складок, а просвет органа на поперечных срезах имеет округлую или овальную форму. Пищевод выстлан однослойным, одно-двурядным высокопризматическим эпителием с митозами, расположенными лишь у его поверхности (рис. 1). Цитоплазма клеток имеет ячеистое строение и сильно вакуолизирована. Ядра клеток округлой и овальной формы расположены базально и своими длинными осями ориентированы параллельно свободной поверхности эпителия. Эпителий от подлежащей мало дифференцированной мезенхимы отделен хорошо выраженной базальной мембраной.

В некоторых эмбрионах (яйца 5—6 дней инкубации) наблюдалось полное или частичное заполнение просвета пищевода разросшимся покровным эпителием. При частичном заполнении имелось 2, иногда 3 обособленных просвета.

Слизистая оболочка пищевода более поздних эмбрионов (яйца 7—8 дней инкубации) также лишена складок. Существенных изменений в строении эпителиального пласта не наблюдалось.

С 9—10 дня инкубации яиц в слизистой оболочке пищевода появляются продольные (4—5) складки. Затем у эмбрионов (яйца 11—12 дней инкубации)

\* Здесь и в подписях к рис. 2—4 ЖГМК — железный гематоксилин с докраской муцикармином.



эпителий пищевода начинает перестраиваться в многослойный (2—4 слоя). На этой стадии развития митозы уже расположены не только у поверхности, но и в средних и базальных участках эпителиального покрова. Апоикальная часть поверхностных клеток слегка окрашивается муцикармином в розовый цвет.

В пищеводе эмбрионов (яйца 13—16 дней инкубации) у поверхностного эпителия, имеющего не одинаковую толщину в глубине и на поверхности складок слизистой оболочки, появляются мерцательные и слизистые клетки, расположенные почти непрерывным слоем. Количество последних увеличивается по направлению к желудку. Мерцательные клетки имеют призматическую форму, выделяются темной окраской и крупными размерами (рис. 2).

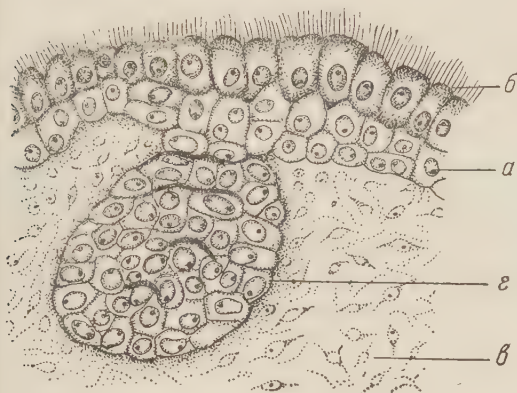


Рис. 2

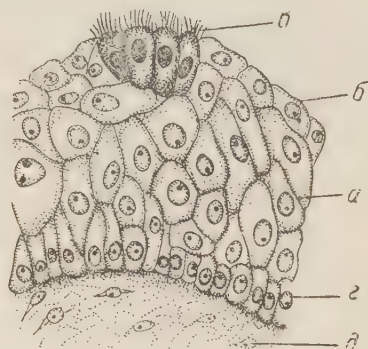


Рис. 3

Рис. 2. Часть поперечного среза пищевода куриного эмбриона из яйца 15 дней инкубации. а — двух-трехслойный покровный эпителий; б — мерцательные клетки на поверхности эпителия, в — собственный слой слизистой оболочки, г — зачаток слизистой трубчатой железы. 10% формалин. ЖГМК. Рис. аппарат. 630X. Репрод. 3 : 4

Рис. 3. Часть поперечного среза пищевода куриного эмбриона из яйца 19 дней инкубации. а — многослойный покровный эпителий, б — уплощенные поверхностные клетки, в — группа мерцательных клеток, г — базальные цилиндрические клетки, д — собственный слой слизистой оболочки. 10% формалин. ЖГМК. Рис. аппарат. 630X. Репрод. 3 : 4

Просвет пищевода 15-дневного эмбриона заполнен окрашенной железным гематоксилином в светло-серый цвет гомогенной массой, представляющей собой заглоченный эмбрионом белок яйца (3). От базальной поверхности эпителия пищевода эмбрионов (яйца 14—16 дней инкубации) в подлежащую соединительную ткань отходят плотноклеточные эпителиальные почки, представляющие зачатки трубчатых слизистых желез (рис. 2 г).

У эмбрионов 17—19 дней инкубации складки слизистой оболочки пищевода достигают большого развития, количество клеточных слоев 8—10. Мерцательные клетки лишь в виде отдельных островков лежат у поверхности эпителия (рис. 3). Они постепенно уплощаются, подвергаются распаду и слишиванию с поверхности. Митозы встречаются исключительно в базальной части пласта.

Из плотных эпителиальных почек путем ослизнения их центральных клеток образуются слизистые трубчатые железы, выстланные однослойным призматическим эпителием. На этой стадии развития в слизистых трубчатых железах наблюдается уже слизеотделение.

Эпителиальный покров пищевода 1-дневного цыпленка сильно разрастается и приобретает вид многослойного плоского. Лишь в некоторых препаратах удастся обнаружить единичные мерцательные клетки, часть которых находится в состоянии распада. Слизистые трубчатые железы на этой стадии развития хорошо развиты и выстланы высокопризматическим однослой-

ным эпителием, состоящим из крупных отделяющих слизь клеток, ядра которых расположены у их базальной поверхности, пикнотизированы и местами сморщены (рис. 4).

В стенке некоторых слизистых желез начинают появляться складки, в образовании которых принимает участие подлежащая соединительная ткань.

Эпителиальный покров пищевода месячного цыпленка представлен характерным для этого органа многослойным плоским ороговевающим эпителием. В результате сильного разрастания эпителия в *tunica propria*

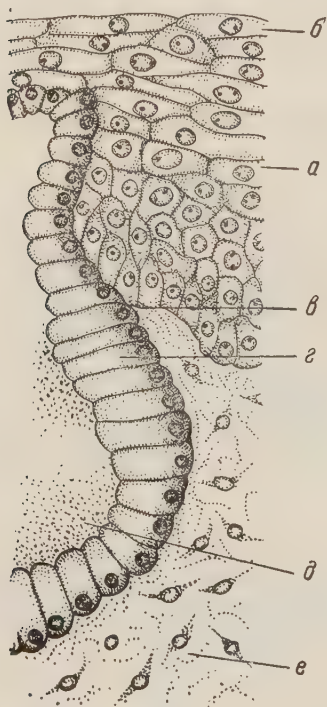


Рис. 4. Часть поперечного среза пищевода 1-дневного цыпленка. а — многослойный плоский эпителий, б — поверхностные слои плоских клеток, в — базальные цилиндрические клетки, г — слизистая железа, д — зерна секрета в просвете железы, е — собственный слой слизистой оболочки. 10% формалин. ЖГМК. Рис. аппарат. 630X, Репрод. 3 : 5

вдаются крупные эпителиальные валики, усаженные многочисленными мелкими эпителиальными выступами, между которыми втиснуты соединительнотканые сосочки с хорошо развитыми коллагеновыми волокнами. От базальной мембраны в покровный эпителий пищевода отходят пучки аргентофильных волокон, пронизывающих 1—2 базальных слоя клеток.

Таким образом, в процессе эмбрионального развития в пищеводе домашних кур имеет место сложный процесс перестройки покровного эпителия: однослойный одно-двурядный призматический эпителий перестраивается в двух-трехслойный, последний, в свою очередь, — в многослойный мерцательный и, наконец, — в многослойный плоский ороговевающий эпителий.

Как нами было уже отмечено (<sup>9</sup>), до настоящего времени мерцательный покров описан лишь в пищеводе человека (<sup>1</sup>, <sup>7</sup>, <sup>8</sup>). В появившейся недавно работе А. В. Хлызовой (<sup>5</sup>), изучавшей эмбриональное развитие эпителиального покрова пищевода кур, не упоминается о наличии мерцательного эпителиального покрова в этом органе.

Появление на определенном этапе развития в эпителии пищевода мерцательных элементов рассматривается разными авторами различно. Некоторые (<sup>4</sup>, <sup>7</sup>, <sup>8</sup>) считают реснитчатые клетки проявлением рекапитуляции, другие (<sup>1</sup>) — исключительно эмбриональным приспособлением. Мы считаем, что у домашних кур мерцательные элементы, по-видимому, сохранились с древнейших времен от их предков, имевших функционировавший мерцательный покров, постепенно изменившийся соответственно из-

менившимся условиям существования. Частично сохранившиеся мерцательные клетки в составе эпителия пищевода домашних кур, возможно, способствуют перемещению в нем заглощенного эмбрионом белка.

Образование в пищеводе эмбрионов слизистых желез после 13 дня инкубации совпадает с моментом заглатывания развивающимся эмбрионом белка (<sup>3</sup>, <sup>6</sup>), что, очевидно, должно быть связано с намечающимся функционированием органа.

Тбилисский государственный университет  
им. И. В. Сталина

Поступило,  
11 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Ш. Герловиц, Эволюционная динамика выстилки переднего отдела пищеварительной системы животных и человека, Автореферат кандидатской диссертации, Л., 1951. <sup>2</sup> А. С. Лежава, Тр. Инст. эксп. морфол. АН ГрузССР, 2, 177 (1949). <sup>3</sup> М. Н. Рагозина, Тр. Инст. морфол. животн. АН СССР им. А. Н. Северцова, 12, 264 (1954). <sup>4</sup> Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, Изд. АН СССР, 1946. <sup>5</sup> А. В. Хлызова, Эпителий пищевода кур в нормальных и экспериментальных условиях и в сравнительно-анатомическом освещении, Автореферат кандидатской диссертации, Чита, 1953. <sup>6</sup> Г. А. Шмидт, Эмбриология животных, ч. II, М., 1953. <sup>7</sup> К. И. Чичинадзе, Тр. Инст. эксп. морфол. АН ГрузССР, 2, 205 (1949). <sup>8</sup> Shridde, Die Entwicklungsgeschichte des Menschlichen Speiserohrenepithels und ihre Bedeutung für die Metaplasielehre, 1907. <sup>9</sup> Г. С. Квинихидзе, Тез. докл. I совещ. эмбриологов, Л., 1955.



Л. А. ШАВРОВ

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ МОРФОЛОГО-АНАТОМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ  
ИЗМЕНЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ ПРИ ПЕРЕСЕЛЕНИИ  
В ПОЛЯРНО-АЛЬПИЙСКИЙ БОТАНИЧЕСКИЙ САД

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 VI 1958)

Полярно-альпийский ботанический сад Кольского филиала АН СССР расположен на Кольском полуострове, в южной части горного массива Хибин, на  $33^{\circ}39'$  восточной долготы от Гринвича и на  $67^{\circ}39'$  северной широты (1).

Благодаря положению Ботанического сада за Полярным кругом (сад расположен в горной котловине, на 120 км севернее Полярного круга) природные и климатические условия отличаются большой суровостью и своеобразием, особенно в отношении светового режима: 53 летних дня стоит круглосуточное освещение.

Естественно, что в столь суровых и своеобразных условиях переселенные растения вынуждены претерпеть значительные функциональные и структурные изменения, чтобы приспособиться и выжить.

Для изучения характера и направления морфолого-анатомической изменчивости переселенных растений в условиях Хибин было исследовано четыре кавказских (из Бакуриани) альпийских вида растений из разных семейств: колокольчик трехзубчатый (*Campanula tridentata* Schreb.), культивируется в Хибинах с 1938 г.; горечавка семирассеченная (*Gentiana septemfida* Pall.), культивируется с 1947 г.; лютик кавказский (*Ranunculus caucasicus* M. B.), культивируется с 1940 г.; астранция наибольшая (*Astrantia maxima* Pall.), культивируется с 1946 г.

Детальное морфолого-анатомическое изучение органов и частей растений, особенно генеративных — цветка и плода, — как наиболее консервативных, менее поддающихся влиянию условий среды, выявило некоторые общие черты структурной изменчивости у всех четырех перечисленных видов.

Из общих внешних черт изменчивости обращает на себя внимание, прежде всего, гигантизм переселенных растений, гигантизм их органов, особенно вегетативных (см. рис. 1). Хибинские экземпляры растений по своим размерам в 2—3 и даже более раз крупнее естественных кавказских растений. Вегетативные органы хибинских экземпляров растений отличаются от кавказских большей мощностью — длиной, шириной, толщиной. Например, листья колокольчика трехзубчатого хибинского образца в 3—4 раза длиннее и шире кавказских. Рис. 2 дает возможность сравнить поперечные разрезы через развитие элементов листа у растения хибинского и кавказского образца.

Гигантизм выражается в сфере не только вегетативной, но и генеративной (правда, в значительно меньшей степени): размеры генеративных органов в среднем в  $1\frac{1}{2}$ —2 раза более естественных.

Интересно, что этот гигантизм органов хибинских растений происходит не столько за счет увеличения числа клеток, сколько за счет укрупнения самих клеток, т. е. за счет клеточного гигантизма. Как видно из рис. 2, клет

ки мезофила листа хибинского образца в 3—4 раза крупнее клеток кавказских. То же можно сказать и про полости проводящих элементов.

Гигантизм клеток характеризуются и генеративные органы переселенных растений. Например, клетки мезофила венчика горечавки семираздельной хибинского образца в 2—3 и более раз крупнее соответствующих клеток образца кавказского, а наружные паренхимные клетки стенки плодалистовки лютика кавказского отличаются еще большей крупностью: они в 6—8 раз превышают размеры соответствующих клеток кавказского образца. Причина этого гигантизма пока не известна, но, возможно, она стоит в связи с полиплоидией (2, 3).



Рис. 1. Лютик кавказский. Слева растение, выросшее в Хибинах; справа—в естественных условиях на Кавказе

Весьма интересно и другое явление — явление биологического характера, наблюдающееся у переселенных растений, которому в значительной мере обязан, очевидно, и гигантизм растений и их органов. Мы имеем в виду сильную замедленность процессов старения у переселенных растений. В этом и заключается основа высокой пластичности переселенных растений.

На сильную замедленность темпов старения у переселенных растений указывает следующее. Прежде всего, — это длительность жизни растительного организма. Многолетние наблюдения в Полярном саду над многими сотнями видов интродуцируемых растений определенно показывают, что переселенные виды в условиях Хибин характеризуются значительно большей длительностью жизни, чем в естественных условиях. На это указывают и литературные данные. Известно, что по мере продвижения к суровым арктическим условиям и по мере поднятия в горы длительность жизни резко увеличивается (4).

О замедленности темпов старения и даже о возможном омоложении свидетельствуют и пролификации цветков и соцветий, которые весьма обычны

в условиях Хибин у переселенных растений. Цветок вместо формирования семян пролифицирует побегом. На вершине побега образуется вторичный цветок или даже целое соцветие.

О том же говорят длительный рост переселенных растений, способность к значительному разрастанию их тканей и органов, способность к сильному разрастанию самих клеток. Кроме того, у переселенных растений наблюдается длительное и интенсивное деление клеток, особенно в области проводящих систем, благодаря чему на поперечных разрезах органов растений видны значительные массы мелких клеток, находящихся в состоянии деления.

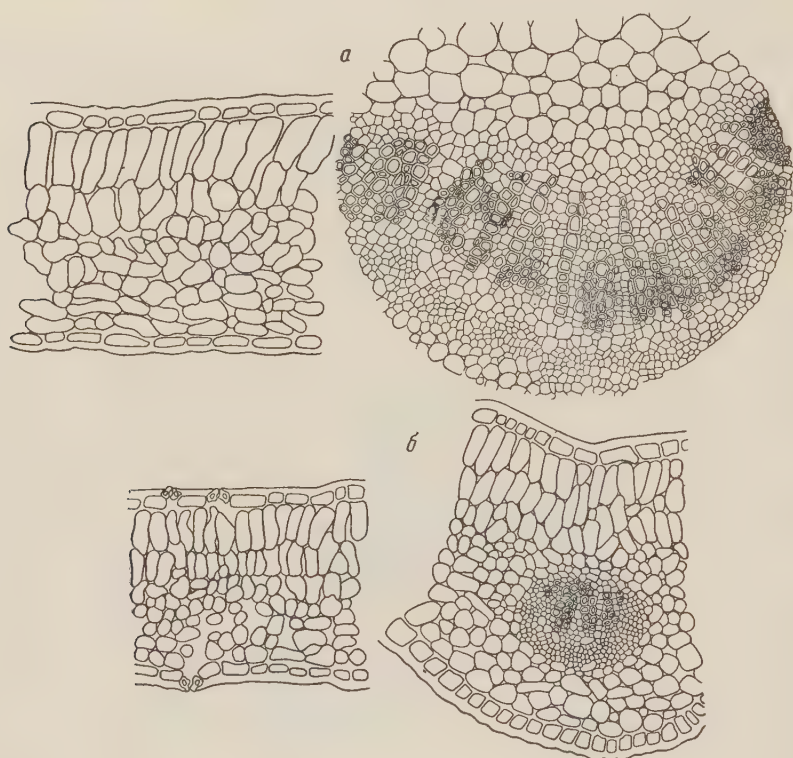


Рис. 2. Поперечный разрез через середину пластинки листа колокольчика трехзубчатого хибинского (а) и кавказского (б) образцов. Слева—мезофильная часть листа, справа — сосудистый пучок

Наличие значительных групп клеток меристематического характера объясняет, в свою очередь, обилие различных выростов на органах и частях растения, обилие различных срастаний органов и частей между собой (срастание листьев, стеблей, цветков и соцветий, органов цветка); были обнаружены случаи срастания даже вполне сформировавшихся органов, например пластинок листьев, сломанного цветка и т. д.

Из всего сказанного напрашивается практический вывод о том, что если создать переселенным растениям хорошие агротехнические условия, то можно добиться большого урожая, по крайней мере, зеленой массы.

Интересны изменения у переселенных растений в проводящей системе. Помимо гораздо большего количества проводящих элементов у переселенных растений, о чем речь уже шла выше, заслуживает внимания тот факт, что в большинстве случаев полости сосудов у хибинских растений в  $1\frac{1}{2}$ —2—3 раза и даже более шире кавказских. Обращает на себя внимание и другая деталь, особенно хорошо обнаруживаемая в разрезах генеративных органов, — это сильная рассеянность проводящих элементов в проводящих пучках у переселенных растений, известное усиление паренхиматизации



проводящей системы. Это, очевидно, стоит в связи с длительным и сильным разрастанием тканей.

В заключение следует упомянуть о явлении разрыхления основной паренхимной ткани у переселенных растений. В основной паренхиме органов образуются, очевидно, посредством разрывов самой паренхимной ткани многочисленные неправильные воздушные полости. Это является весьма характерным для многих органов всех четырех исследованных нами видов. Очевидно, причина этого заключается в значительно повышенной влажности в Хибинах (особенно воздуха) — по сравнению с естественными условиями произрастания на Кавказе.

Полярно-альпийский ботанический сад  
Кольского филиала им. С. М. Кирова  
Академии наук СССР

Поступило  
11 I 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Аврорин, Переселение растений на полярный север, Изд. АН СССР, 1956. <sup>2</sup> П. А. Баранов, Тр. лаб. эвол. экол. раст., 1 (1940). <sup>3</sup> А. П. Соколов-ская, Бот. журн., 40, № 6 (1955). <sup>4</sup> Ж. Константен, Растение и среда, 1908.

Действительный член АМН СССР Н. Н. ПРИОРОВ, С. В. АНДРЕЕВ  
и Т. И. ЧЕРКАСОВА

## ЗНАЧЕНИЕ КОБАЛАМИНА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФУНКЦИЙ РУКИ ЧЕЛОВЕКА ПОСЛЕ ПЕРЕРЫВА ПЕРИФЕРИЧЕСКИХ НЕРВОВ

Одной из актуальных и практических задач проблемы восстановления функций является ускорение регенерации нервной ткани. Восстановление функций поврежденной конечности у человека, связанное с регенерацией нерва, растягивается на длительный (3—7-летний) срок. Применяемые в настоящее время физические, химические и другие виды стимуляции регенеративного процесса в нерве еще не достигают полного восстановления чувствительной и двигательной функции конечности (<sup>2, 4, 5, 8, 10</sup>).

У человека и животных перерыв одного или нескольких нервов вызывает многообразные и сложные изменения во всем организме. В различных частях периферической, вегетативной и центральной нервной системы появляются дегенеративные изменения. Известно, что в костной ткани и на кожных покровах возникают трофические расстройства: нарушается кровообращение и лимфоток поврежденной конечности, расстраивается обмен веществ, в частности обмен витаминов (<sup>6, 7</sup>) и др.). По-видимому, регенерация одного поврежденного нерва еще не может устранить всех патологических последствий травмы. Возможно, это положение имеет особое значение тогда, когда после травмы прошел большой срок и патологические изменения в организме отчетливо выражены и закрепились.

Следовательно, для наиболее полного восстановления активности травмированной конечности необходима одновременная и многосторонняя стимуляция нервных, обменных, сосудисто-гемодинамических и других функций организма.

Как показали экспериментальные работы Института фармакологии и химиотерапии Академии медицинских наук СССР (<sup>1</sup>) обладающий многообразным влиянием на обмен веществ кобаламин (витамин В<sub>12</sub>) не только значительно ускоряет регенерацию поврежденных периферических нервов у крыс, но и стимулирует новообразование моторных бляшек на окружающих нерв мышцах, а также и кровеносных сосудов. Кобаламин положительно влияет на восстановление функции у некоторых спинальных больных и применяется при невралгиях и невритах (<sup>9, 11—13</sup>).

Целью нашей работы было исследование влияния кобаламина на регенерацию перерванного одного или двух нервов руки человека и на восстановление ее функций.

Под наблюдением находилось 50 человек, которые разделялись на две основных группы: I группа (37 чел.) с полным анатомическим перерывом одного нерва, преимущественно, в нижней трети предплечья (у 17 лиц — срединного, у 17 — локтевого, у 3 — лучевого) и II группа (13 чел.) с одновременным перерывом срединного и локтевого нерва как на том же уровне, так и в проксимальном отделе конечности. У 34 человек перерыву нерва сопутствовала или изолированная, или совместная с повреждением артерии или кожной ветви лучевого нерва перерезка сухожилий сгибателей пальцев.

Наряду с двигательными и чувствительными нарушениями, трофичес-

кими расстройствами и вазомоторными изменениями, обусловленными уровнем перерыва нерва, у ряда лиц наблюдались и признаки выпадения функций, которые были связаны с патофизиологическими и структурными сдвигами, развивающимися при травме периферического нерва в нервных центрах.

Для уточнения степени и характера функциональных расстройств до операции и для оценки последующего процесса восстановления помимо клинико-неврологического обследования (<sup>1</sup>) и др.) применялись три электрофизиологических методики: ритмическое раздражение нервов и мышц импульсами тока различной частоты с регистрацией сократительного эффекта мышц на кимографе, хронаксиметрия и определение кривых силы-длительности.

Анализ полученных результатов показал, что направленность изменений параметров возбудимости и лабильности укладывается в закономерности паралича, причем сдвиги функциональных свойств нервно-мышечного аппарата обнаруживаются как ниже уровня перерыва нерва, так и выше этого уровня, а также на противоположной руке.

Операция шва нерва произведена у 17 человек в день травмы; остальные оперированы в разные сроки после перерыва нерва: 22 человека — от 25 дней до 6 мес., 11 человек — через 6 и более мес. (в том числе 9 — через 9 и более мес.). 32 человека прсслежены затем в динамике на протяжении от 6 мес. до 2 лет; 8 человек обследованы спустя 2—5 лет после операции.

В систему комплексного лечения первых 32 человек были включены продольная и поперечная гальванизация, массаж и лечебная гимнастика, на фоне которых у 21 человека применялся витамин В<sub>12</sub> (в том числе у 3 больных одновременно с тиамином и пиридоксином), у 11 — прозерин и дибазол. Из остальных восьми человек двум вводился тиамин, а шесть — стимуляторов не получали.

Кобаламин вводился под кожу плеча. Однократный курс лечения витамином состоял из 25—30 инъекций и после 10—15 дней перерыва повторялся от 2 до 4 раз. Наблюдения показали целесообразность увеличения количества вводимого в организм кобаламина, доза которого на инъекцию была увеличена с 15—30 до 200 мкг.

При сопоставлении данных клинических наблюдений и динамики изменений физиологических параметров у 29 человек I группы было выяснено, что при включении в систему лечения кобаламина, начальные признаки регенерации и восстановления функции в автономной зоне сшитого нерва отмечались у части больных на 14, 17, 33 и 47 день после операции, т. е. в значительно более ранние сроки, чем те, которые указываются в литературе для аналогичных повреждений. К числу этих признаков были отнесены: появление болезненности кожи на анестезированном участке, чувство ползания мурашек при давлении на периферический отрезок нерва ниже шва, боли при давлении на парализованные мышцы, уменьшение контрактур, появление слабого двигательного эффекта в тех же мышцах. По данным миограмм (рис. 1 и 2), у больных, получавших кобаламин, в более ранние, чем при применении прозерина и дибазола, сроки, начинал уменьшаться и исчезал центральный компонент травмы (чему будет посвящено отдельное сообщение). Изменения до операции в миограмме были выражены в виде повышения порога к тетаническому раздражению, уменьшения высоты тетануса, раннего развития реакции пессимум и нередко нарушения фазы расслабления мышцы — наличие остаточного ее укорочения после прекращения раздражения (рис. 1, 1 и 4).

В последующем у 7 из 14 человек с перерывом срединного или локтевого нерва и у 1 больного с перерывом лучевого нерва полное восстановление двигательной функции при полном (у 2 человек) или частичном (у 5 человек) восстановлении чувствительности наступило через 6; 10; 10,5; 11; 14; 15; 16 и 24 мес. после операции и лечения кобаламином. У 3 человек операция произведена через 3—6 и 7 мес. после травмы и у 5 — в день травмы. Аналогичных результатов у 7 человек, получавших прозерин и дибазол, отметить не



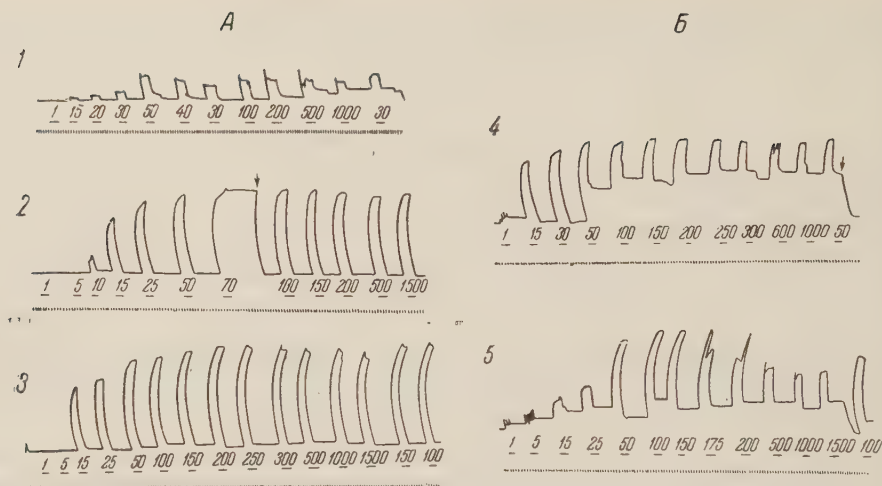


Рис. 1. Динамика изменений в нервно-мышечном аппарате (в зоне иннервации травмированного нерва выше уровня его перерыва) в процессе восстановления функции после операции шва нерва и применения кобаламина (А), прозерина и дибазола (Б). Сроки исследования: 1 и 4 — до операции; 2 — 4 мес., 3 — 10 мес., 5 — 1 год 7 мес. после операции. На миограммах сверху вниз: эффекты сокращений мышцы при последовательно возрастающей частоте раздражения от 1 до 1000 имп/сек., отметка моментов раздражений с указанием частоты, отметка времени в сек. Патологические изменения в миограммах до операции шва (А — через 3 мес., Б — через 4 мес. после перерыва локтевого нерва) выражены в виде понижения высоты сокращений; неустойчивости уровня лабильности, раннем развитии пессимума (1) и нарушения фазы расслабления мышцы (4). Под влиянием воздействия кобаламина в ранние сроки после операции возвращается способность поддерживать достаточную амплитуду сокращений как на редкие и умеренные, так и на высокие ритмы раздражений (2), а затем восстанавливается нормальный уровень лабильности (3). В аналогичном случае после применения прозерина и дибазола патологические изменения в миограмме удерживаются на более длительный период (5)

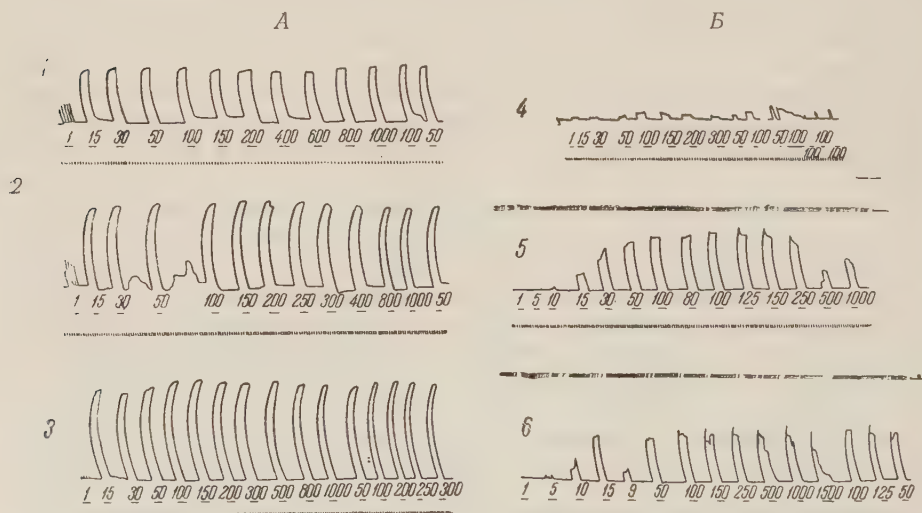


Рис. 2. Динамика изменений в сгибателе пальцев после операции шва срединного нерва в нижней трети предплечья (в день травмы) и применения кобаламина (А), прозерина и дибазола (Б). Сроки исследования после операции шва нерва: 1 — 55 дней, 2 — 5 мес., 3 — 7 мес. 18 дней, 4 — 59 дней, 5 — 6 мес. 10 дней, 6 — 9 мес. На миограммах сверху вниз: эффекты сокращений мышцы при последовательно возрастающей частоте раздражения от 1 до 1000 имп/сек., отметка моментов раздражений с указанием частоты, отметка времени в секундах. При применении кобаламина возбудимость и лабильность нервно-мышечного аппарата достигли уровня нормы через 5 мес. после операции. Патологические изменения в миограмме в случае Б регистрируются на протяжении всего срока наблюдения после операции

удалось, хотя 4 из них оперированы также в первые сутки, а 3 человека через 4, 5 и 7 мес.

Полное восстановление чувствительности при частичном восстановлении движений наблюдалось у 2 человек, которым вводился тиамин. Степень восстановления функций у лиц II группы (с одновременным перерывом срединного и локтевого нервов) в сравнимые сроки наблюдения оказалась значительно меньшей. Последнее совпадает с литературными указаниями. В тех случаях, где с момента перерыва нерва до операции шва прошло более 9 мес., результаты лечения в обеих наблюдавшихся группах были неудовлетворительными, несмотря на применение различных стимулирующих средств.

Анализ миограмм этих лиц свидетельствовал о том, что патологические ее компоненты, обусловленные центральным механизмом, удерживались весьма продолжительное время.

Таким образом, при использовании в системе комплексного лечения повреждений периферических нервов кобаламина получено более раннее и более совершенное восстановление функций травмированного нерва, чем при других средствах стимулирующей терапии.

В случаях неполной реиннервации мышц у больных, которым вводился кобаламин, наблюдалось ускорение развития компенсаторных приспособлений и уменьшение функциональных сдвигов в нервно-мышечном аппарате.

Центральный научно-исследовательский  
институт травматологии и ортопедии

Поступило  
4 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Андреев, А. А. Значкова, Тез. докл. 4 Всесоюзн. совещ. по витаминам, Изд. АН СССР, 1957, стр. 63. <sup>2</sup> П. К. Анохин, Тр. 2-го Пленума Госпитальн. Совета, 1943, стр. 346. <sup>3</sup> П. К. Анохин, В. Е. Майорчик, Опыт советской медицины в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг., 20, 105 (1952). <sup>4</sup> О. М. Вильчур, там же, стр. 332. <sup>5</sup> Б. Г. Егоров, там же, стр. 442. <sup>6</sup> Ю. М. Жаботинский, ДАН, 80, № 1, 101 (1951); 80, № 2, 249 (1951). <sup>7</sup> С. Я. Капланский, Достижения советской медицины в годы Отечеств. войны, 2, Эксперим. мед., 1944, стр. 126. <sup>8</sup> Ю. М. Конорский, Л. Н. Любинская, Бюлл. эксп. биол. и мед., 18, 4—5, 10 (1944). <sup>9</sup> Н. А. Крышова, М. Д. Кирпикина, Сборн. Витамин В<sub>12</sub> и его клиническое применение, М., 1956, стр. 210. <sup>10</sup> М. Б. Тетяева, Физиол. журн., 33, № 5, 611 (1947). <sup>11</sup> E. Alexander, C. Davis, North. Card. Med. J., 5, 206 (1953). <sup>12</sup> E. Broggi, Gaz. Med. Ital., 62, 6, 178 (1953). <sup>13</sup> I. Rudinu, F. Cigna, Minerva Stomatol., 4, 116 (1955).

Ю. С. ЧЕЧУЛИН

## НАРУШЕНИЕ ТОНУСА СОСУДОВ СЕРДЦА ЧЕЛОВЕКА ПРИ КОРОНАРНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ

(Представлено академиком Н. Н. Анчикковым 28 IV 1958)

Исследованиями ряда отечественных ученых ((<sup>3-9</sup>, <sup>12</sup>, <sup>16</sup>) и др.) было установлено, что сосудистая система различных органов, в частности сердца, на протяжении многих дней после смерти способна живо реагировать на яды, сохраняя при этом следы функциональных расстройств, наблюдаемых при жизни.

Экспериментальных наблюдений за функциональным состоянием венечных сосудов сердца человека при нарушении коронарного кровообращения еще далеко недостаточно.

Целью данного исследования явилось изучение реактивности венечных сосудов сердца человека, погибшего от инфаркта миокарда или во время приступа грудной жабы.

Реактивность сосудов сердца изучалась с помощью лекарственных веществ, широко применяемых в клинике при лечении коронарной недостаточности. Два из них — нитроглицерин и эуфиллин — признаны эффективными коронарорасширяющими средствами, дающими хороший терапевтический результат при лечении грудной жабы и инфаркта миокарда. Два других исследованных нами вещества — строфантин и дигиталис применяются для лечения острой и хронической сердечной недостаточности, вызванной нарушением коронарного кровообращения.

Настоящее исследование проведено по предложению С. В. Андреева. Эксперименты поставлены на 88 изолированных человеческих сердцах по методике А. А. Кулябко. Проведены три группы опытов; контрольную группу составляли сердца людей, погибших от различных травматических повреждений грудной и брюшной полости и центральной нервной системы (в 12 сердцах этой группы был отмечен атеросклероз венечных сосудов — условно мы будем говорить в дальнейшем о «травматических» сердцах). Во вторую группу входили сердца людей, умерших в состоянии приступа стенокардии, и в третью — сердца людей, погибших от инфаркта миокарда. При обобщении проведенных наблюдений сердца второй и третьей групп объединялись нами в общую группу «коронарных» сердец. Возраст больных, у которых изучались сосуды сердца, колебался от 16 до 83 лет. Сердца исследовались в различные сроки, прошедшие с момента смерти, — от 4 до 32 час.

Время, прошедшее после смерти до момента исследования, в большинстве опытов не отражалось на их результатах. Атеросклероз сердечных артерий с наличием бляшек и даже тромбов в отдельных крупных сосудах существенно не влиял на их реактивность. Резко выраженный атеросклероз, сопровождавшийся стенозом венечных артерий, несколько ограничивал их функциональную подвижность.

Регистрация коронарного оттока проводилась автоматически при помощи прибора, отмеряющего и регистрирующего равные объемные количества питательной жидкости. При оценке результатов опытов учитывались клиничко-анатомические данные и морфологическая картина сердца. При



изучении влияния различных раздражителей — давления, температуры, лекарственных веществ — обращала на себя внимание большая функциональная подвижность коронарных сосудов человеческого сердца. В одних опытах значительные изменения тонуса сосудов сердца наступали быстро и сохранялись продолжительное время 10—15 мин. (рис. 1 А). В других эти изменения происходили за более короткий промежуток времени 1—3 мин. (рис. 1 Б). Иногда колебания сосудистого тонуса носили ритмичный характер (рис. 1 В). В ряде опытов на «инфарцированных» сердцах колебания тонуса были выражены очень незначительно (рис. 1 Г). Нитроглицерин исследовался в концентрациях от  $1 : 2 \cdot 10^6$  до  $1 : 3 \cdot 10^5$ . Проведено 65 наблюдений (см. табл. 1). В экспериментах с нитроглицерином, так же как и при исследовании

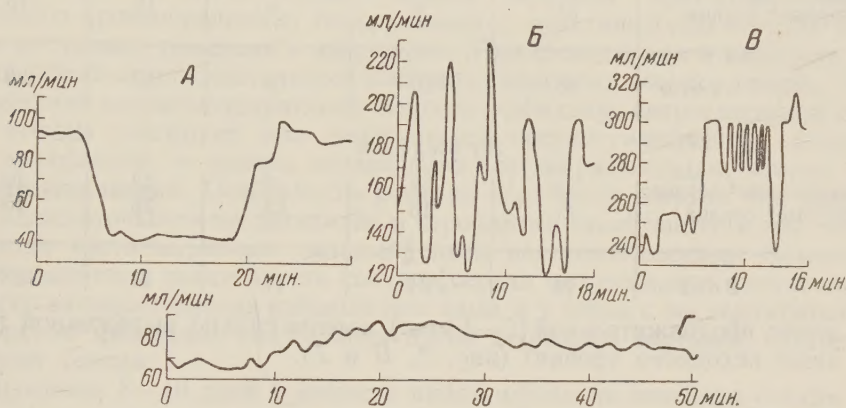


Рис. 1. Функциональная подвижность сосудов изолированного сердца человека, выраженная объемом питательной жидкости, проходящей через сосулы сердца в течение опыта. А — сердце мужчины 25 лет с травматическим повреждением костей черепа и ушибом мозга; с момента смерти прошло 11 час; Б — сердце мужчины 56 лет, погибшего во время очередного приступа грудной жабы; с момента смерти прошло 22 часа; В — сердце женщины 23 лет; травматическая ампутация головы; с момента смерти прошло 14 час.; Г — сердце женщины 58 лет с обширным инфарктом передней стенки левого желудочка сердца. С момента смерти прошло 18 час.

довании с другими лекарственными веществами, отмечена значительная качественная и количественная разница в реакции венечных сосудов «травматических» и «коронарных» сердец. Так, в группе «травматических» сердец ослабление тонуса венечных сосудов наблюдалось в 24 случаях из 34, а в группе «коронарных» сердец только в 15 случаях из 31. Расширение венечных сосудов в группе «коронарных» сердец часто (в 9 случаях из 15) начиналось с первой сосудосуживающей фазы, которая в отдельных опытах была очень продолжительной (4—8 мин.) и сильной — на 30—44 % ниже исходного уровня.

В группе «травматических» сердец двухфазная реакция наблюдалась только в 4 случаях из 24. Сужение венечных сосудов в «травматической» группе было отмечено в 10 случаях из 34 и наблюдалось на сердцах людей, погибших от черепно-мозговой травмы и травмы другой локализации, осложненной коронароатеросклерозом. В группе «коронарных» сердец сужение наблюдалось в 16 случаях из 31 и часто имело место на «инфарцированных» сердцах со свежими очаговыми изменениями в миокарде (см. рис. 2, А и Б).

Эуфиллин применялся в концентрациях от  $1 : 5 \cdot 10^3$  до  $1 : 2 \cdot 10^3$ ; с ним проведено 74 наблюдения (см. табл. 1). Так же как и при исследовании с нитроглицерином, расширение венечных сосудов в группе «коронарных» сердец нередко (в 12 случаях из 28) начиналось с первой сосудосуживающей фазы, в то время как в группе «травматических» сердец эта фаза наблюдалась только в 5 случаях из 23. При исследовании с эуфиллином сосудосуживающая фаза

## Влияние нитроглицерина и эуфиллина на коронарные сосуды сердца человека

	Число наблюдений	Число случаев			
		ослабление тонуса коронар. сосудов. (расширение)		итого	усиление тонуса коронар. сосудов. (сужение)
		однофазная реакция	с 1-й сосудосуживающей фазой		
Нитроглицерин					
»Травматические« сердца	34	20	4	24	10
»Коронарные« сердца	31	6	9	15	16
Всего	65	26	13	39	26
Эуфиллин					
»Травматические« сердца	33	18	5	23	10
»Коронарные« сердца	41	16	12	28	13
Всего	74	34	17	51	23

была менее продолжительной (2—4 мин.) и менее сильно выраженной (20—28% ниже исходного уровня) (рис. 2, В и Г).

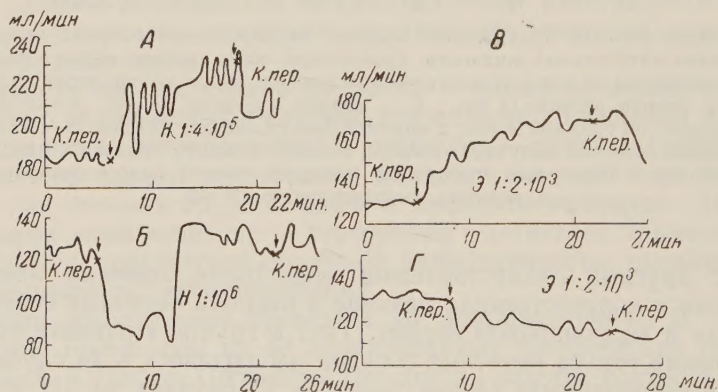


Рис. 2. Действие нитроглицерина (А и Б) и эуфиллина (В и Г) на функциональную подвижность венечных сосудов изолированного сердца человека, выраженную объемом питательной жидкости, проходящей через сердце в течение опыта. Время действия вещества отмечено крестом. А — сердце женщины 27 лет с травматическим повреждением мягких тканей головы, множественным переломом ребер и позвоночного столба в грудном отделе; с момента смерти прошло 30 час. 10 мин. Ослабление тонуса венечных сосудов наступило одновременно с началом перфузии раствора нитроглицерина; Б — сердце мужчины 57 лет со свежим инфарктом передней стенки левого желудочка сердца; с момента смерти прошло 18 час.; нитроглицерин вызывал первоначальное 8-минутное повышение тонуса венечных сосудов (первая сосудосуживающая фаза) и ослабление его в последующие периоды пропускания вещества; В — сердце мужчины 28 лет с множественным переломом ребер и повреждением внутренних органов; после смерти прошло 19 час. 10 мин.; эуфиллин вызывал однофазное понижение тонуса венечных сосудов; Г — сердце мужчины 53 лет со свежим инфарктом в области межжелудочковой перегородки; с момента смерти прошло 18 час.; пропускание эуфиллина вызывало неадекватную реакцию венечных сосудов — повышение тонуса. К. пер. — контрольный период; отрезки кривой между стрелками — применение в указанной концентрации нитроглицерина (Н) и эуфиллина (Э)

Исследованная нами настойка дигиталиса (активность 4 ед/мл) в концентрациях  $1:2 \cdot 10^3$ ,  $1:10^3$ , как правило, вызывала сужение коронарных сосудов человеческого сердца (в 18 случаях из 20). Сосудосуживающее



Действие ее особенно проявлялось на сердцах людей, страдавших коронарной недостаточностью.

К-строфантин применялся нами в концентрациях от  $1 : 8 \cdot 10^6$  до  $1 : 10^6$ ; в отличие от дигиталиса, он преимущественно (в 24 случаях из 45) расширял венечные сосуды. При коронарной недостаточности действие строфантина (в 6 случаях из 24) начиналось с первой сосудосуживающей фазы; подобное явление наблюдалось также и на «травматических» сердцах с атеросклеротическими изменениями их сосудов.

Случаи отрицательного влияния на венозное кровообращение исследуемых нами веществ были отмечены в ряде клинических и экспериментальных наблюдений (<sup>1</sup>, <sup>10</sup>, <sup>11</sup>, <sup>13</sup>) и др.). Из вышеизложенного следует, что реактивность венечных сосудов сердца человека при недостаточности венозного кровообращения, по сравнению с реактивностью сосудов погибшего от травмы, изменена и извращена. При стенокардии и инфаркте миокарда преобладает спастическое состояние венечных сосудов сердца. Часто на действие сосудорасширяющих веществ (эуфиллин, нитроглицерин) венечные сосуды реагируют или неадекватной сосудосуживающей реакцией, или двухфазной, — причем первая фаза сосудосуживающая, вторая — сосудорасширяющая. Особенность реакции сердечных сосудов при коронарной недостаточности на дигиталис и строфантин заключается в том, что эти вещества часто вызывают сильный спазм венечных сосудов. Отмеченные выше изменения реактивности сосудов сердца человека при нарушении венозного кровообращения наблюдались нами и у собак с экспериментальным инфарктом миокарда, полученным путем перевязки передней нисходящей артерии сердца.

В первые 5—10 дней с момента инфарктирования венечные сосуды этих сердец, как правило, на все применяемые нами вещества отвечали сосудосуживающей реакцией. Опыты на собаках с экспериментальным инфарктом показывают, что на реактивность венечных сосудов способен влиять не только атеросклероз, как это признано большинством авторов, но и сам по себе некротический очаг в мышце сердца, который, изменяя и извращая реактивность интактных сосудов, повышает их склонность к спазму.

Высокая функциональная подвижность венечных сосудов в виде быстрых, длительных и ритмических изменений сосудистого тонуса, надо полагать, является одним из приспособительных механизмов при адаптации и компенсации венозного кровообращения как в условиях нормы, так и при патологических состояниях организма.

Научно-исследовательский институт  
фармакологии и химиотерапии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
15 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. М. Абдулаев, Терапевт. арх., 6, в. 1 (1928). <sup>2</sup> Д. М. Абдулаев, Терапевт. арх., 6, в. 1 (1928). <sup>3</sup> С. В. Андреев, Реф. научно-иссл. работ АМН СССР, в. 2, 28 (1947). <sup>4</sup> С. В. Андреев, Восстановление деятельности сердца человека после смерти, М., 1955. <sup>5</sup> С. В. Аничков, Zs. f. d. ges. Exp. Med., 36, 236 (1923). <sup>6</sup> В. А. Вальдман, Тонус сосудов и периферическое кровообращение, Л., 1928. <sup>7</sup> В. В. Заварзин, Врач. дело, № 7, 320 (1924). <sup>8</sup> Н. П. Кравков, Zs. f. d. ges. Exp. Med., 27, 127 (1922). <sup>9</sup> Н. П. Кравков, Сборн. научн. трудов в честь 50-летия врача Обуховской больницы А. А. Нечаева, 1, 1922, стр. 5. <sup>10</sup> Г. Ф. Ланг, Болезни системы кровообращения, М., 1957. <sup>11</sup> А. В. Мещерякова, М. Е. Слуцкий, М. Х. Ходы-Заде, М. И. Кечкер, Терапевт. арх., 29, № 11, 14 (1957). <sup>12</sup> М. П. Николаев, Фармакол. и токсикол., 3, в. 4, 3 (1940). <sup>13</sup> И. А. Черногоров, Грудная жаба, М., 1954. <sup>14</sup> Ю. С. Чечулин, Конфер. молодых ученых Инст. фармакологии и химиотерапии АМН СССР, Реф. работ, М., 1958. <sup>15</sup> Ю. С. Чечулин, Арх. патол., 20, № 4, 40 (1958). <sup>16</sup> Г. Л. Илкавер, Врач. дело, № 20—23, 1141 (1924).



